

LASEREXPERIMENTE MIT VIELATOMIGEN MOLEKÜLEN

zur Möglichkeit intramolekularer Selektivität
bei photochemischen Reaktionen

HABILITATIONSSCHRIFT

zur Erlangung der Venia legendi
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

HERBERT STAFAST

aus Wiesbaden
Bundesrepublik Deutschland

1986

Zürich ~~1984~~



Digitized by the Internet Archive
in 2026

LASEREXPERIMENTE MIT VIELATOMIGEN MOLEKÜLEN

ZUR MÖGLICHKEIT INTRAMOLEKULARER SELEKTIVITÄT
BEI PHOTOCHEMISCHEN REAKTIONEN

HABILITATIONSSCHRIFT
ZUR ERLANGUNG DER VENIA LEGENDI
VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II DER
UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON
HERBERT STAFAST
AUS WIESBADEN
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

ZÜRICH 1984

Denn es kommt nicht darauf an,
viel oder alles zu wissen,
sondern
die Grundsätze des Wissens,
die Grundsätze der Wirklichkeit
sich in jedem Gebiet zur Klarheit
zu bringen
und sie sich zugleich
in einem konkreten Detail
zu vergegenwärtigen.

Karl Jaspers

Die vorliegende Arbeit gründet auf experimentelle Untersuchungen, welche in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Robert Huber in den Jahren 1977 bis 1979 an der Universität Konstanz und seit 1979 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt worden sind. Vorangegangene erste Experimente mit gepulsten Infrarotlasern während meines Gastforscherjahres 1975/76 bei Prof. Dr. K.L. Kompa am heutigen Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching werden ebenfalls besprochen.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG	1
II.	SELEKTIVITÄT CHEMISCHER REAKTIONEN	5
III.	CO ₂ -LASERINDUZIERT PROZESSE IM ELEKTRONISCHEN GRUNDZUSTAND	11
	1 AUSGANGSPUNKT	11
	2 MULTIPHOTONABSORPTION	13
	3 SCHWINGUNGSENERGIERELAXATION	17
	4 PHOTOCHEMIE	21
	5 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNG	36
IV.	SCHWINGUNGSANGEREGETE TRIPLETTMOLEKÜLE	44
	1 AUSGANGSPUNKT	44
	2 ZERFALLSKINETIK UND EMISSIONSSPEKTREN	45
	3 PHOTOCHEMIE	50
V.	EMISSION VON AUSGEWÄHLTEN S ₁ -ZUSTÄNDEN	52
	1 AUSGANGSPUNKT	52
	2 APPARATIVER AUFBAU	53
	3 LASERANREGUNGSSPEKTREN	61
	4 EMISSIONSSPEKTREN	65
	5 ZERFALLSKINETIK	68
VI.	VERGLEICHENDE DISKUSSION	77
VII.	ZUSAMMENFASSUNG	87
VIII.	LITERATURVERZEICHNIS	90

I. EINLEITUNG

Neutrale Moleküle nehmen als Bausteine für gasförmige, flüssige und auch feste Substanzen eine zentrale Stellung in der Chemie ein und ihre fundamentale Bedeutung spiegelt sich in der universell angewendeten Formelsprache wider. Ihr Reaktionsverhalten auf mikroskopischer Ebene bestimmt in großem Umfang den makroskopischen Ablauf einer chemischen Reaktion und die Aufklärung des molekularen Reaktionsablaufs gehört daher zu den Kernfragen der chemischen Grundlagenforschung. Dabei gilt es, für isolierte Moleküle die einzelnen Elementarschritte und ihre Kinetik von der Aufnahme der notwendigen Energie über ihre Umverteilung bis hin zur Produktentstehung einschließlich der Energieverteilung in den Produkten quantitativ zu erfassen. Die experimentellen Untersuchungsmethoden hierfür haben mit der Verfügbarkeit leistungsfähiger Lasersysteme, elektronischer Geräte und Molekülstrahlapparaturen kräftige Impulse erhalten. Diese betreffen vor allem die Möglichkeiten zur selektiven Molekülanregung, die schnelle und empfindliche Detektion von Primärprodukten, die Steuerung komplexer Versuchsabläufe sowie die Erfassung und Verarbeitung kleiner Meßsignale einschließlich ihrer zeitlichen Entwicklung. Die Anwendung der neuen Apparate und experimentellen Methoden, zumeist von Physikern an Atomen und zwei- bis dreiatomigen Molekülen erprobt, ist nunmehr auch bei vielatomigen Molekülen möglich geworden. Eine Reihe von Laserexperimenten mit ausgewählten Molekülsystemen in der stationären Gasphase und im Überschallmolekülstrahl wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben und die Bedeutung ihrer Ergebnisse für die Aufklärung des mikroskopischen Reaktionsmechanismus besprochen. Besonderes Gewicht ist dabei auf Molekülschwingungen gelegt und auf ihre Rolle für das photophysikalische und photochemische Reaktionsverhalten.

Der modellmäßig gut überschaubare unimolekulare chemische Zerfall kann bei vielatomigen Molekülen über verschiedene Reaktionskanäle erfolgen, welche sich in ihrem Energiebedarf und ihrem chemischen Reaktionsschritt unterscheiden. Inwieweit ein einzelner Reaktionskanal durch gezielte Anregung bevorzugt oder gar ausgewählt werden kann (intramolekulare Selektivität), ist hierbei von grundsätzlicher Bedeutung. Um Aufschluß darüber zu erhalten, wurden verschiedene Arten der Molekülanregung in den nachfolgend beschriebenen Versuchen genutzt. Sie umfassen direkte und sensibilisierte Molekülaktivierung mit gepulsten Lasern und unterscheiden sich in ihrer intermolekularen und ihrer intramolekularen Selektivität. Mit der Erzeugung des angeregten Molekül-Anfangszustandes sind die Möglichkeiten und Grenzen zur detaillierten Erfassung des Reaktionsablaufs und die Aussagekraft der Meßergebnisse bezüglich der mikroskopischen Prozesse jeweils weitgehend festgelegt. Daher erfolgt die Einteilung der Versuche nach den Eigenschaften des angeregten Molekül-Anfangszustandes (Abb.1).

Im starken elektromagnetischen Strahlungsfeld von gepulsten IR-Lasern gelingt vielatomigen Molekülen die Absorption von 10 bis 100 IR-Photonen. Die dabei aufgenommene Energie reicht häufig für eine chemische Reaktion und führt zu Photochemie im elektronischen Grundzustand (Abb.1, Fall 1). Die IR-Laseranregung von Triplettmolekülen erfolgt aus praktischen Gründen sensibilisiert mit S_0 -Molekülen als Energieüberträger. Zunächst werden S_0 -Moleküle optisch in den S_1 -Zustand gepumpt, gelangen durch stoßinduzierten $S_1 \rightsquigarrow T_1$ -Übergang in den Triplettzustand und thermalisieren vor ihrer IR-Laseranregung mit den überschüssigen S_0 -Molekülen (Abb.1, Fall 2). In beiden Fällen der IR-Laseranregung erhält man zunächst (hoch) schwingungsangeregte Moleküle, ohne daß die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade an der absorbierten Energie wesentlich teilhaben. Die Molekülanregung verläuft also selektiv bezüglich der Schwingungsfreiheitsgrade.

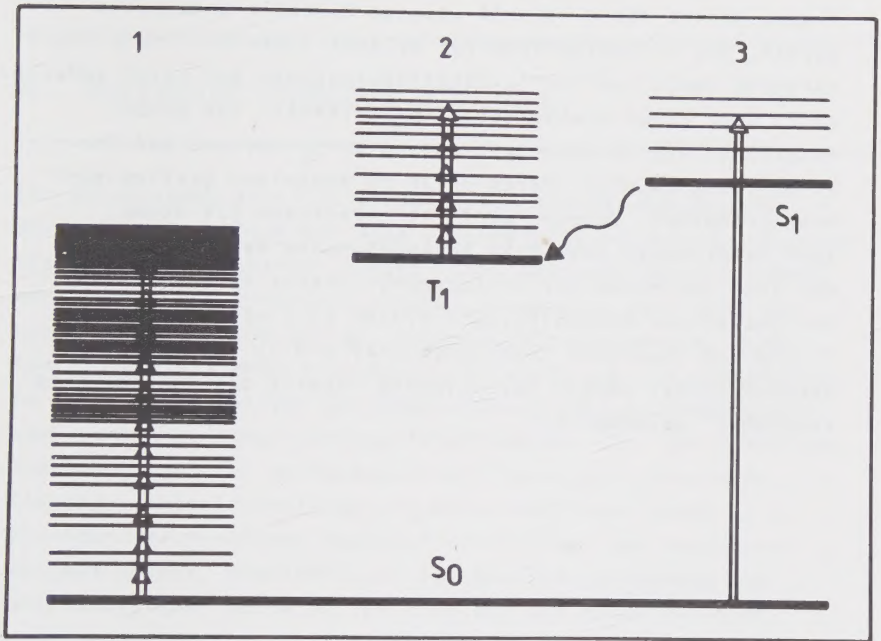


Abb. 1: Molekülanregung im elektronischen Grundzustand S_0 (1), im Triplettzustand T_1 (2) und im angeregten Singulettzustand S_1 (3) mittels gepulster IR- und UV-Laser dargestellt im vereinfachten Energieniveauschema

Schwingungsangeregte S_1 -Moleküle werden vorteilhaft durch die Absorption eines einzigen UV-Photons erzeugt, das gleichzeitig die Energie für elektronische Anregung und für Schwingungsanregung auf das Molekül bringt (Abb.1, Fall 3). Der $S_1 + S_0$ -Übergang ermöglicht bei aufgelöstem Absorptionsspektrum die gezielte Besetzung einzelner Schwingungszustände und unter ausgewählten Versuchsbedingungen sogar einzelner Rotationszustände. Die Molekülanregung verläuft dann selektiv bezüglich einzelner (Rotations-) Schwingungszustände im S_1 -Zustand.

Die Selektivität der Molekülanregung unter verschiedenen experimentellen Bedingungen und ihr Erhalt oder Verlust bei nachfolgenden photophysikalischen und photochemischen

Prozessen ist für 6- bis 14-atomige Moleküle untersucht worden. Das 6-atomige Propinal erlaubt einerseits noch die Anregung individueller S_1 -Rotationszustände und zeigt andererseits auch schon photophysikalische Effekte von großen Molekülen. Die IR-Laserbestrahlung im S_0 -Zustand und die UV-Anregung ($S_1 \leftarrow S_0$) führen beide zu denselben gasförmigen Photoprodukten. Dagegen zerfällt c-Pentanon (14 Atome) nach UV-Anregung über drei konkurrierende Reaktionskanäle, die sich von denen der IR-Laserphotochemie unterscheiden. Die getroffene Molekülauswahl erfaßt also mehrere physikalische und chemische Reaktionsmuster und in den einzelnen Versuchsreihen werden verschiedene Aspekte des "molekularen Programms" beleuchtet.

II. SELEKTIVITÄT CHEMISCHER REAKTIONEN

Für die Auswahl eines bevorzugten Reaktionsproduktes hält der präparative Chemiker eine reichhaltige Palette praktischer Steuerungsmöglichkeiten bereit. Physikalische Beschaffenheit der Edukte, Katalysatoren, Druck, Temperatur oder Wahl des Lösungsmittels sind einige, typische Steuerelemente, deren Einfluß auf die Produktausbeute empirisch erprobt und häufig im Rahmen qualitativer und (halb-)quantitativer Modelle zum Reaktionsmechanismus rationalisiert worden ist. Die Reaktionssteuerung kann auf makroskopischer Ebene (z.B. chemische Gleichgewichtseinstellung) und mikroskopischer Ebene (z.B. Struktur der reaktiven Spezies) Einfluß auf den Reaktionsverlauf nehmen. Möglichkeiten der Reaktionssteuerung auf mikroskopischer Ebene sollen hier für den unimolekularen chemischen Zerfall näher betrachtet werden.

Die Erfassung des mikroskopischen Reaktionsverlaufs erfordert detaillierte Angaben über den Molekülzustand unmittelbar vor dem chemischen Elementarschritt sowie über die Identität und den Zustand der Produkte direkt danach. Im Idealfall können der Molekülzustand und die Produktzustände jeweils durch einen Satz von Quantenzahlen beschrieben und ihre Translationsbewegungen durch Richtung und Geschwindigkeit angegeben werden [1]. Im realistischen Experiment mit vielatomigen Molekülen ist als Anfangszustand für eine selektive chemische Reaktion ein einzelnes, energiereiches Niveau oder eine kleine Gruppe aus der Vielzahl reaktionsfähiger Molekülzustände erstrebenswert. Die Präparation des Anfangszustandes bildet einen wesentlichen Bestandteil des Experiments und ihre "Güte" zeichnet sich durch eine kleine Anzahl besetzter Zustände (große Zahl definierter Molekülparameter) aus. Hierfür bietet sich die optische Molekülaktivierung mit monochromatischem Licht an. Die Anregungsenergie (Photonenenergie) ist bekannt und die Auswahlregeln bewirken, daß von den energetisch

Zustandes (z.B. I) mit spezieller Energieverteilung führen. Ein oder mehrere der isoenergetischen Zustände mit anderer Schwingungsenergieverteilung können Übergangszustände zu chemischen Produktkanälen sein, z.B. II bezüglich A-B-Bindungsbruch und IV bezüglich B-C-Bindungsbruch. Der Übergang vom Anfangszustand I zum reaktiven Zustand II oder IV entscheidet dann über den chemischen Reaktionsablauf. Nach dem Modellansatz der statistischen Theorien (z.B. RRKM-Methode [3]) zur unimolekularen chemischen Reaktion erfolgt die intramolekulare Energieumverteilung im angeregten Molekül ABC schneller als der Bindungsbruch über Zustand II oder IV. Demnach hat das Molekül vor seinem chemischen Zerfall auch die anderen Energieverteilungen eingenommen und folglich ist für den chemischen Reaktionsschritt unerheblich, welcher Zustand der Anfangszustand war. (Bei Anregung direkt in einen Übergangszustand bricht die Trennung zwischen Aktivierung und Reaktionsschritt zusammen.) Als Folge davon sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c und die Produktverteilung auf die konkurrierenden Reaktionskanäle nur eine Funktion der Anregungsenergie. Dieser Modellansatz hat sich bei der Beschreibung vieler unimolekularer chemischer Reaktionen bewährt und die hier fehlende Modenselektivität wird damit begründet, daß im Bereich hoher Anregungsenergie, d.h. bei der Reaktionsbarriere oder darüber, die Kopplung der Schwingungsmoden untereinander sehr stark ist. Aufgrund der bisherigen experimentellen Ergebnisse ist allerdings noch offen, ob diese Modellannahmen in jeder Beziehung gültig sind, z.B. auch für die Kopplung sehr niederfrequenter und sehr hochfrequenter Molekülschwingungen oder für Kernbewegungen an den entfernten Enden eines großen Moleküls. Weiterhin ist noch offen, bei welcher Energie der Übergang von den recht gut entkoppelten Fundamentalschwingungen im Bereich niedriger Energie zum stark gekoppelten System stattfindet und an welche Randbedingungen er geknüpft ist.

Modenselektivität spielt nach der Theorie der strahlungslosen Übergänge [4] bei den intramolekularen Energieumwandlungen eine große Rolle und kann sich indirekt auch auf das photochemische

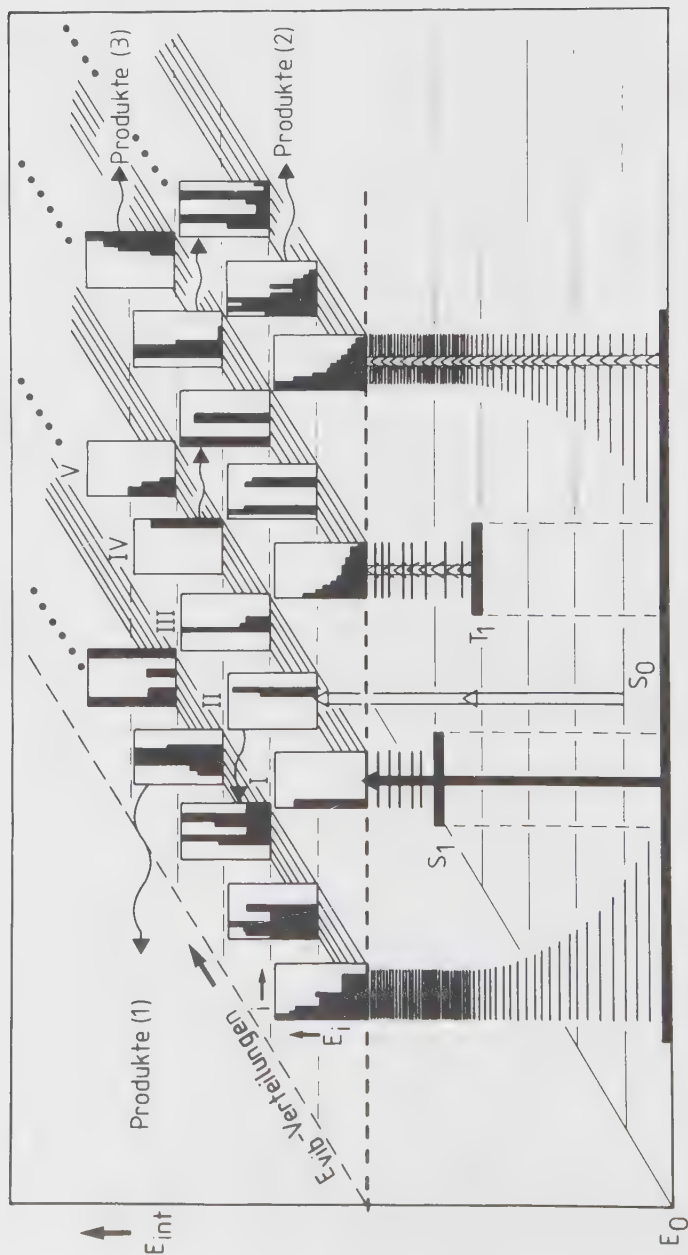


Abb. 3: Schematische Darstellung photophysikalischer Elementarschritte zwischen optischer

Anregung eines ausgewählten S_1 -Zustandes (schwarzer Pfeil) und photochemischer Reaktion (1), (2) und (3). Die Rechtecke symbolisieren die Verteilungen der Schwingungsenergie $E_{vib} = \sum_i E_i$ auf die Moden ν_i . Vom S_1 - über den T_1 - zum S_0 -Zustand nimmt E_{vib} zu. Helle Pfeile markieren weitere Anregungswege zu Molekülzuständen derselben internen Energie E_{int} .

Verhalten angeregter Moleküle auswirken. Zur Veranschaulichung sollen einige charakteristische Elementarschritte zwischen Anregung und Produktbildung an einer vereinfachten Darstellung (Abb.3) erläutert werden. Die Anregung des Moleküls erfolge beispielsweise in ein chemisch nicht reaktives Niveau des S_1 -Zustandes, so daß für die Produktbildung drei Reaktionswege über verschiedene Zwischenzustände offen stehen: $S_1 \rightsquigarrow S_0 \rightsquigarrow$ Produkte(1), $S_1 \rightsquigarrow T_1 \rightsquigarrow S_0 \rightsquigarrow$ Produkte(2) und $S_1 \rightsquigarrow T_1 \rightsquigarrow$ Produkte(3). Die Energieverteilung im gepumpten Anfangszustand I ist nicht unbedingt optimal für die strahlungslosen Prozesse, so daß dem Übergang in einen Zustand geringerer elektronischer Energie zunächst eine interne Energieumverteilung vorangehen kann, bei der besonders geeignete Schwingungsfreiheitsgrade (Promotor-Moden) über ihre immer vorhandene Nullpunktsbewegung hinaus angeregt werden, z.B. durch Übergang von I nach II für $S_1 \rightsquigarrow S_0$ und nach III für $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Die elektronische Energiedifferenz wird überwiegend von bevorzugten Schwingungsfreiheitsgraden (Akzeptor-Moden) aufgenommen. Der molekülinterne strahlungslose Prozeß verläuft also selektiv bezüglich ausgewählter Schwingungsfreiheitsgrade im elektronischen Ausgangszustand wie im Endzustand. In analoger Weise wie für die beiden Bindungsbrüche $A \cdot B$ und $B \cdot C$ des Moleküls ABC (Abb.2) kann hier die Verteilung der angeregten S_1 -Moleküle auf die beiden strahlungslosen Prozesse $S_1 \rightsquigarrow S_0$ und $S_1 \rightsquigarrow T_1$ betrachtet werden. Bei niedriger S_1 -Überschußenergie sind die einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade möglicherweise noch nicht stark gekoppelt und die Schwingungsenergieumverteilung kann langsam gegen einen oder beide strahlungslosen Prozesse sein. Optische Anregung in Zustand I (Einphotonanregung) oder II (Zweiphotonanregung) führt dann trotz gleicher Anregungsenergie zu unterschiedlichen Ausbeuten an S_0 - und T_1 -Molekülen, welche sich über die Reaktionen (1), (2) und (3) auch in den Photoproduktquantenausbeuten niederschlagen können. Bei hoher S_1 -Überschußenergie wird dagegen, analog zum Bindungsbruch im Molekül ABC, nur eine energieabhängige Verzweigung auf die beiden strahlungslosen Prozesse erwartet. Im Bereich sehr niedriger $S_1 + S_0$ -Anregungsenergie steht jeweils nur ein S_1 -Zustand in jeder Energiehyperfläche zur Verfügung und eine vorhandene Modenabhängigkeit zeigt sich dann bei der Variation der Anregungsenergie in zustands-

selektiven, sprunghaften Änderungen der S_1 -Zerfälle (Photo-produktausbeuten) im Unterschied zu monotoner Energieabhängigkeit bei statistischem Verhalten. Unter der Voraussetzung einer schnellen Energieumverteilung in hochangeregten S_0 -Zuständen nach dem $S_1 \rightarrow S_0$ - bzw. $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang (statistisches Modell) führen die Reaktionswege (1) und (2) zu denselben Photoprodukten. Die Geschwindigkeit der Produktbildung kann aber trotz identischer (weil nur energieabhängiger) Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verschieden sein, wenn z.B. ein langsamer $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang für Reaktion (2) geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Für die Verzweigung im T_1 -Zustand auf den Reaktionsweg (3) und den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang wird eine reine Energieabhängigkeit erwartet wegen der schnellen Energieumverteilung im hochangeregten T_1 -Niveau.

Wie diese Beispiele zeigen, kann modenselektive Anregung zu einer indirekten Zustandsabhängigkeit photochemischer Prozesse führen oder aber durch nachfolgende strahlungslose Prozesse verdeckt werden. Meßtechnisch erfaßbar sind die Anregungsenergie, die Photoprodukte und ihre Quantenausbeuten sowie mit entsprechendem Aufwand die Primärprodukte und ihr Anregungszustand. Ergänzend dazu können einzelne Schritte zwischen Anregung und Produktbildung mit verschiedenen physikalischen Methoden (z.B. kinetische Spektroskopie) abgefragt werden. Im ersten Untersuchungsschritt gilt es herauszufinden, in welchem elektronischen Zustand der chemische Prozeß stattfindet. Weitere Experimente sind dann den einzelnen Elementarschritten und ihrem selektiven Charakter bezüglich der Schwingungsmoden und auch der Rotationsanregung gewidmet, um so ein möglichst genaues Bild vom Reaktionsablauf auf mikroskopischer Ebene zu erhalten.

III. CO₂-LASERINDUZIERTE PROZESSE IM ELEKTRONISCHEN GRUNDZUSTAND

III.1 AUSGANGSPUNKT

Die ersten, aufsehenerregenden Ergebnisse bei der gepulsten CO₂-Laseranregung von vielatomigen Molekülen betrafen die Chemilumineszenz von SiF₄ [5] und die Laserisotopentrennung [6,7]. Besondere Aufmerksamkeit rief die Tatsache hervor, daß 50 und mehr IR-Laserphotonen [8] pro Molekül absorbiert werden können und daß dieser Prozeß isotopenselektiv ist. Die potentielle Anwendung von IR-Lasern zur Uranisotopentrennung stimulierte viele Arbeitsgruppen zu Forschungsaktivitäten, insbesondere auch mit SF₆, das für Modelluntersuchungen zum strukturgleichen UF₆ geeignet erschien. Für die Laserphotochemie im elektronischen Grundzustand wurden Hoffnungen im Hinblick auf eine modenselektive Reaktionssteuerung geweckt [9]. Die IR-Multiphotonabsorption wie auch die IR-laserinduzierte Chemie waren Anlaß und Anreiz zu eigenen IR-Laserexperimenten.

Aussagen zum Mechanismus der Multiphotonabsorption erhielten wir aus Absorptionsmessungen von CO₂-Laserstrahlung durch SF₆ [10,11]. Die hierbei angewendete Bestimmung der Laserpulsenergie vor und hinter der bestrahlten Probe bewährte sich später bei der routinemäßigen Erfassung der Molekülanregung durch IR- und auch durch UV-Laserpulse. Über diese zeitintegrierte Meßmethode hinausgehend erwies sich für die zeitaufgelöste Beobachtung der Schwingungsanregung die Emission von T₁-Propional als geeignet, wobei sein zeitliches und spektrales Phosphoreszenzverhalten uns Auskunft über den aktuellen Anregungszustand der Moleküle gab [12,13,21]. Unsere photochemischen Experimente mit c-Pentanon dienten in erster Linie zur Unterscheidung der Reaktionswege nach UV-Anregung und nach IR-Multiphotonabsorption [14]. Die CO₂-laserinduzierte Umsetzung von c-Pentanon verläuft über mehrere

Reaktionswege, deren Effektivität empfindlich vom Substanzdruck abhängt. Andererseits bleibt die Produktzusammensetzung unverändert, auch wenn die pro Molekül deponierte Energie innerhalb gewisser Grenzen zunimmt. Im Unterschied zu c-Pentanon reagiert Propinal nach IR-Multiphotonabsorption, nach UV-Anregung oder nach kombinierter UV- und IR-Aktivierung gleichermaßen zu CO und C₂H₂ [15,16,21]. Für die IR-laser-chemische Reaktion wurden äquimolare Mengen an CO und C₂H₂ nachgewiesen und mittels der vergleichenden CO₂-Laserpyrolyse eine Aktivierungsenergie von 68 kcal/mol für die Decarbonylierung von Propinal bestimmt. Abschließend werden einige prinzipielle Schwierigkeiten und Grenzen für eine quantitative Beschreibung der IR-Multiphotonabsorption und der IR-laserinduzierten Photochemie herausgestellt.

III.2 IR-MULTIPHOTONABSORPTION VON SF_6

Vor den nachfolgend beschriebenen Absorptionsexperimenten [11] war zum Mechanismus der IR-Multiphotonabsorption (IRMPA) lediglich bekannt, daß mindestens einer der vielen Absorptionsschritte resonant verlaufen muß (Isotopenselektivität). Dagegen war noch offen, inwieweit die Energieaufnahme sequentiell in Ein-Photon-Schritten oder durch synchrone Mehrphotonenabsorption erfolgt und warum die bereits angeregten Teilchen trotz der Anharmonizität der Molekülschwingungen in Resonanz mit dem Laser bleiben und weiter Energie absorbieren. Als Arbeitshypothese diente die Vorstellung [17], daß durch die Absorption der ersten 2-3 IR-Photonen die Moleküle in einen Bereich sehr hoher Schwingungszustandsdichte gepumpt werden. In diesem Quasikontinuum sollte dann für jede eingestrahlte IR-Laserwellenlänge ein resonanter Übergang vorhanden sein.

Zur Erfassung der IRMPA kann die Energieabnahme eines Laserpulses beim Passieren durch eine Substanzprobe als relativ einfache und generell anwendbare Methode genutzt werden. Die absorbierte Energie ist praktisch vollständig in der bestrahlten Probe enthalten, da Verluste durch spontane IR-Emission wegen ihrer geringen Übergangswahrscheinlichkeit vernachlässigbar sind. Das Ergebnis läßt sich in Form von $\bar{n}$, der mittleren Anzahl absorbierter IR-Photonen pro bestrahltem Molekül, oder als $\bar{\sigma}$ ausdrücken, dem mittleren Laserenergieabsorptionsquerschnitt. $\bar{\sigma}$ ist ein Mittelwert über alle im bestrahlten Volumen absorptionsfähigen Moleküle und über alle ihre Anregungsstufen.

Mit einer Reihe von CO_2 -Laserlinien kann die dreifach entartete ν_3 -Schwingung von SF_6 sehr effektiv angeregt werden. Für vier ausgewählte Linien haben wir über zwei Größenordnungen des Laserenergieflusses ϕ (0.01 - 1 J/cm^2) den Absorptionsquerschnitt $\bar{\sigma}(\phi, \nu)$ bestimmt [11] (Abb.4). Danach ist IRMPA für 0.5 Torr SF_6 über einen weiten Anregungsbereich ($0.3 \leq \bar{n} \leq 40$ Photonen/Molekül) wirksam ohne beobachtbare Sättigung. Ebenso

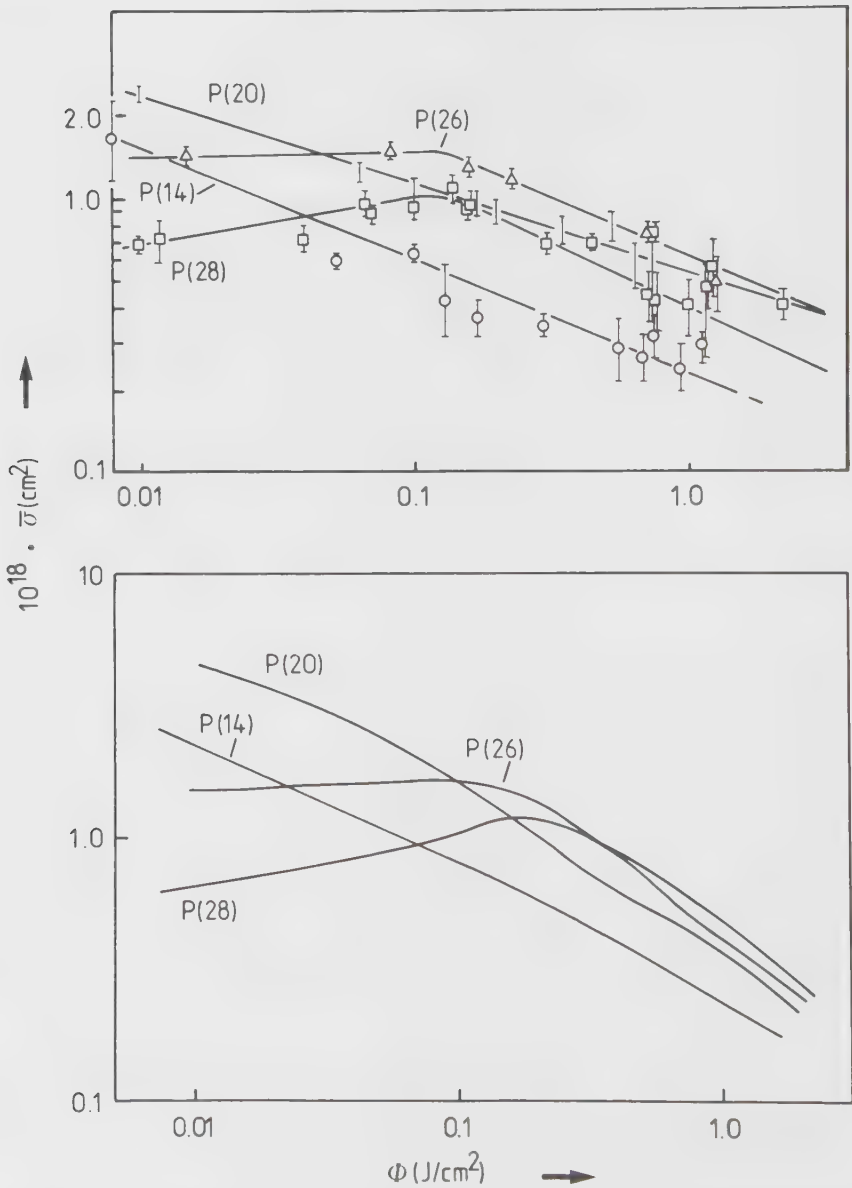


Abb. 4: Gemessene (oben) und berechnete (unten) mittlere Laserenergieabsorptionsquerschnitte $\bar{\sigma}$ als Funktion des Laserenergieflusses Φ für 0.5 Torr SF₆ bei der Anregung mit vier CO₂-Laserlinien der Frequenzen $\tilde{\nu} = 936.8$ (P(28)), 938.7(P(26)), 944.2(P(20)) und 949.5 cm⁻¹ (P(14))

fehlt bei $\bar{\sigma}(\Phi)$ eine Schwelle oder ein steiler Anstieg mit zunehmendem Laserenergiefluß, wie dies für eine synchrone Absorption mehrerer Photonen zu erwarten wäre. Dieser Befund ist konsistent mit der geringen Abhängigkeit des Absorptionsquerschnittes von der Laserpulsdauer (1 ns - 2 μ s) bei gleichem Energiefluß. Die ausgewählten Anregungslinien des CO₂-Lasers liegen langwellig (3 Linien) und kurzwellig (1 Linie) vom Zentrum der ν_3 -Bande von SF₆ bei 948 cm⁻¹. Für die beiden längstwelligsten Linien bei 936.8 und 938.7 cm⁻¹ bleibt die Funktion $\bar{\sigma}(\Phi, \nu)$ im unteren Laserenergiebereich konstant bzw. steigt leicht für eine Φ -Zunahme von 0.01 auf 0.1 J/cm². Oberhalb davon fällt $\bar{\sigma}$ etwa proportional zu $\Phi^{-0.6}$, wie dies für die beiden kürzerwelligsten Linien bei 944.2 und 949.5 cm⁻¹ über den gesamten Anregungsbereich der Fall ist. Dieses wellenlängenabhängige Verhalten $\bar{\sigma}(\Phi, \nu)$ kann mit einem einfachen Modell der IRMPA reproduziert werden, in dem die angeregten Moleküle einem Ensemble von eindimensionalen, klassischen, anharmonischen Oszillatoren entsprechen (Abb.4).

Über die Bedeutung des Quasikontinuums für die IRMPA von SF₆ geben unsere Versuche mit zwei gepulsten CO₂-Lasern Auskunft. Mit dem ersten CO₂-Laserpuls wurden die Moleküle mit $\bar{n}=20$ absorbierten Photonen/Molekül in einen Bereich sehr hoher Schwingungszustandsdichte angeregt. Zwei kurzwellige Laserlinien (1048.7 und 1077.3 cm⁻¹), die bei Raumtemperatur mit SF₆ nicht resonant sind, werden jedoch auch von den bereits angeregten Molekülen nicht meßbar absorbiert. Dies zeigt, daß die einfache Vorstellung eines "schwarzen" Quasikontinuums ohne jegliche spektrale Struktur nicht zutreffen kann. Das Absorptionsverhalten von schwingungsangeregtem SF₆ ist in späteren Experimenten von W. Fuß et al. (Garching) für eine Vielzahl von Laseranregungswellenlängen und SF₆-Anregungsstufen detailliert untersucht worden [18].

Von unseren weiteren Absorptionsmessungen an Thiophosgen, Propinal und c-Pentanon erscheinen folgende Befunde erwähnenswert: Selbst bei einem hohen Laserenergiefluß $\Phi=1.5$ J/cm² werden von Thiophosgen(Cl₂CS) lediglich $\bar{n}=0.5$ Photon/Molekül über den Oberton der C=S-Streckschwingung absorbiert [19].

Für Propinal ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$) und sein Deuteriumderivat $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CDO}$ [13] sowie für c-Pentanon [14] ist im Gegensatz zu SF_6 der Absorptionsquerschnitt $\bar{\sigma}(944,2 \text{ cm}^{-1})$ unabhängig von Φ , steigt jedoch wie für SF_6 mit dem Substanzdruck.

Die von uns angewendete Pulsenergiebestimmung ist eine direkte Meßmethode für die absorbierte Laserenergie im Gegensatz zu der empfindlicheren Optoakustik. Bei dieser wird mit einem Mikrofon die Intensität von Stoßwellen gemessen, die durch die plötzliche Aufheizung des Gases entstehen. Diese Technik setzt neben einer vernachlässigbaren IR-Emission zusätzlich eine vollständige Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme voraus, was jedoch beispielsweise bei einer endothermen, laserinduzierten Reaktion nicht mehr der Fall ist [20].

III.3 SCHWINGUNGSENERGIERELAXATION IN PROPINAL

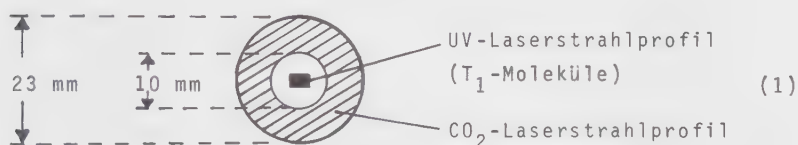
Für das chemische Reaktionsverhalten CO_2 -laserangeregter Moleküle ist wichtig, in welche Molekülfreiheitsgrade die absorbierte Energie aufgenommen und wie schnell sie molekülintern umverteilt wird. Die Aufnahme und die stoßkontrollierte Umwandlung der im CO_2 -Laserstrahl absorbierten Schwingungsenergie in S_0 -Propinal konnten von uns mit T_1 -Propinal als Sonde beobachtet werden [13,21]. Diese Methode nutzt die Abhängigkeit der Phosphoreszenz von der Schwingungstemperatur der T_1 -Moleküle, welche bezüglich der Schwingungsfreiheitsgrade mit dem Bad von S_0 -Molekülen im Gleichgewicht stehen (vgl. Kap.IV). Ferner konnten wir so die durch Stoßwellen erzeugte Anregung von Molekülschwingungen und den Temperaturausgleich zwischen bestrahlter und unbestrahlter Zone in der Reaktionszelle aufzeigen.

Zunächst werden mit einem UV-Laser S_1 -Propinalmoleküle erzeugt, die unter den stoßkontrollierten Versuchsbedingungen nahezu vollständig zu badthermalisierten T_1 -Molekülen relaxieren. Bei der nachfolgenden CO_2 -Laseranregung von absorbierendem S_0 -Propinal wird der Indikator T_1 -Propinal in dem Bad von heißen S_0 -Molekülen durch Schwingungsenergieübertragung ebenfalls angeregt. Diese sensibilisierte Schwingungsanregung der T_1 -Moleküle zeigt sich in einer Emission kurzweilig vom "kalten" Phosphoreszenzspektrum. Ihr Einwachsen beginnt mit dem CO_2 -Laserpuls und dauert größenordnungsmäßig bis zu $10\ \mu\text{s}$ (vgl. Abb.11, Kap.IV). Genaue Angaben über die Schwingungsenergieübertragung von S_0 - auf T_1 -Propinal sind durch die endliche Laserpulsdauer von etwa $2\ \mu\text{s}$ und die Überlagerung des Emissionsanstieges mit seiner komplexen Zerfallskinetik (Abb.11) begrenzt. Die komplexe Zerfallskinetik spiegelt die zeitliche Veränderung der Schwingungstemperatur wider. Nach ihrem schnellen Anstieg durch die CO_2 -Laseranregung fällt sie im Anfangsstadium hauptsächlich durch Umverteilung der aufgenommenen Schwingungsenergie auf die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade der Propinalmoleküle wieder ab (V-R,T-Relaxation). Die unter den vereinfachenden Annahmen einer Kinetik

erster Ordnung für die V-R,T-Relaxation aus den Zerfallskurven der Phosphoreszenz ermittelten Relaxationskonstanten k_{VRT} [21] zeigen nicht die erwartete Druckabhängigkeit und nehmen mit der durchschnittlichen Anregungsenergie, also auch während eines Zerfalles, ab. Inwieweit die V-R,T-Relaxation von Propinal im einzelnen von der Schwingungsanregung, der Rotationsanregung oder auch von der Translations-temperatur abhängt, bleibt zunächst offen.

In unseren bisher beschriebenen Experimenten folgte der CO_2 -Laserpuls zeitlich dem Beginn der Phosphoreszenz, deren Zerfallszeit den Zeitraum für die Beobachtung der Relaxation begrenzt. Eine Erweiterung dieses Zeitraums gelingt, wenn die zur Beobachtung notwendigen T_1 -Moleküle vom UV-Laser mit variabler Verzögerung zum CO_2 -Laser erzeugt werden. Dann kann der aktuelle Anregungszustand des Gases trotz der relativ kurzen Phosphoreszenzlebenszeit (<1 ms) anhand der Phosphoreszenzamplitude und der Emissionszerfallskinetik über den großen Zeitbereich der Wärmeleitung von etwa 0.1 s erfaßt werden [21]. Das so beobachtete Relaxationsverhalten bezieht sich auf das räumliche Beobachtungsfenster, welches durch den UV-Laser festgelegt ist. Liegt dieses Fenster außerhalb des CO_2 -Laserstrahles, so reagiert die Phosphoreszenz auf den CO_2 -Laserpuls mit einer gewissen Verzögerung, die vom räumlichen Abstand des IR-Laserstrahles zu den T_1 -Molekülen abhängt. An Stelle der üblichen, komplexen Zerfallsstörungen werden vorübergehende Zerfallsbeschleunigungen durch Aufheizung der Schwingungsfreiheitsgrade beobachtet, die von Stoßwellen verursacht sind. Die Stoßwellen gehen vom CO_2 -laserbestrahlten Volumen aus, sobald V-R,T-Relaxation zur translationsmäßigen Aufheizung des Gases und damit zu einem lokalen Druckanstieg geführt hat. Solche stoßwellenbedingte Zerfallsbeschleunigungen können bei kleinen Zelldimensionen auch im CO_2 -laserbestrahlten Volumen selbst beobachtet werden, sofern die an den Zellwänden reflektierten Stoßwellen schnell und intensiv genug zurückkommen.

Die Stoßwellen tragen Energie in das vom CO_2 -Laser unbestrahlte Volumen und regen - umgekehrt zur V-R,T-Relaxation - über die Translationsbewegung auch die Schwingungsfreiheitsgrade an. Der Umfang der Schwingungsanregung hängt neben der Stoßwellenintensität von der molekülspezifischen Kopplung zwischen den Translations- und den Schwingungsfreiheitsgraden ab sowie von der Wärmekapazität der Schwingungsfreiheitsgrade. Eine obere Grenze für die Anregung der Propinalschwingungen durch Stoßwellen ist von uns aus einem Versuch mit ringförmigem CO_2 -Laserstrahlprofil abgeschätzt worden:



T_1 -Propinal im kalten Kern des heißen Schlauches von 0.7 Torr CO_2 -laserangeregtem S_0 -Propinal der Schwingungstemperatur $\Theta_v = 1100$ K wird durch die nach innen laufenden Stoßwellen vorübergehend von $\Theta_v = 300$ lediglich auf 600 K aufgeheizt. Im Hinblick auf CO_2 -laserinduzierte Chemie von Propinal ergibt eine Abschätzung für die Decarbonylierung mit einer Aktivierungsenergie von 68 kcal/mol (vgl. Kap.III.4), daß selbst bei 1000 K die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_c < 1 \text{ s}^{-1}$ bleibt. Der unimolekulare Zerfall von Propinalmolekülen, die vom CO_2 -Laser nicht direkt bestrahlt wurden, ist unter diesen Umständen vernachlässigbar.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Zerfallskurven der Phosphoreszenz, aufgenommen in etwa 1 Torr Propinal bei verschiedenen räumlichen und zeitlichen Anordnungen des UV- und des CO_2 -Lasers, für die Aufnahme und Relaxation der Schwingungsenergie folgendes Bild (vgl. Abb.5): Schwingungsenergieübertragung von CO_2 -laserangeregtem S_0 -Propinal auf T_1 -Propinal findet auf einer μs -Zeitskala statt. V-R,T-Relaxation dauert etwa 10 bis 100 μs , während der Temperaturengleich mit der unbestrahlten Umgebung durch Wärmeleitung rund 0.1 s beansprucht. Dieser Wert setzt zugleich eine obere Grenze von 10 Pulsen/s für den CO_2 -Laserbeschuß, wenn gleiche

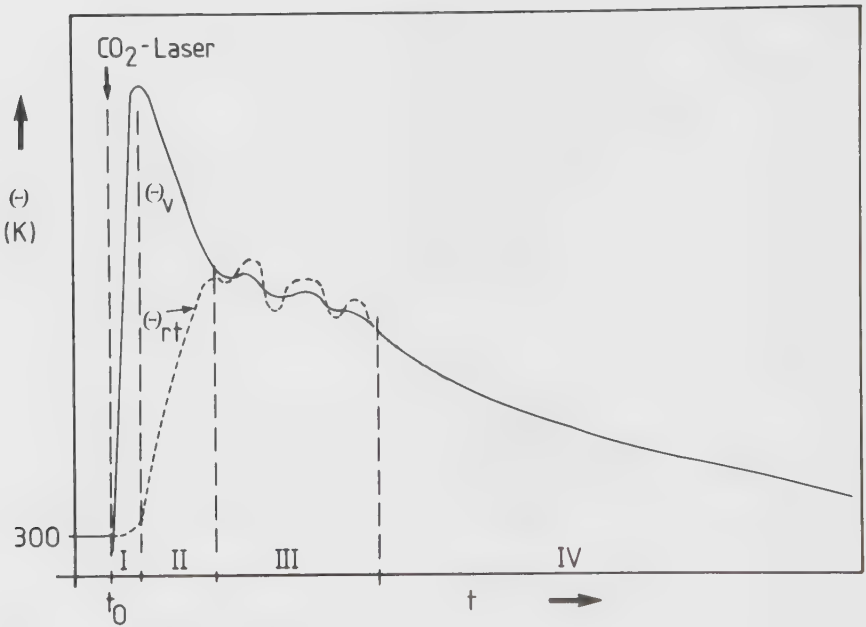


Abb. 5: Vereinfachte, schematische Darstellung für die zeitliche Entwicklung der Schwingungstemperatur Θ_v und der Rotations-/Translationstemperatur $\Theta_{r,t}$ von Propional im CO₂-laserbestrahlten Volumen unter stoßkontrollierten Bedingungen. Zeitbereich I: Schwingungsenergieabsorption und intermolekularer Schwingungsenergieaustausch, II: V-R,T-Relaxation und Aufbau von Stoßwellen, III: Abklingen von Stoßwellen und IV: Wärmeleitung zur kalten Umgebung

Versuchsbedingungen vor jedem Schuß wichtig sind. Die Aufheizung der Translationsfreiheitsgrade durch V-R,T-Relaxation führt zu Stoßwellen, welche auch vom CO₂-Laser unbestrahlte Moleküle vorübergehend aufheizen. Die stoßwelleninduzierte Schwingungsanregung ist jedoch vergleichsweise gering, so daß laserinduzierte chemische Reaktion auf die Propionalmoleküle im CO₂-laserbestrahlten Volumen beschränkt bleibt.

III.4 IR-PHOTOCHEMIE VON C-PENTANON UND PROPINAL

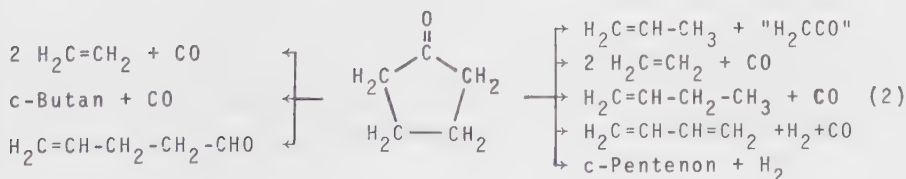
Das 14-atomige c-Pentanon mit seinen 36 Fundamentalschwingungen zeigt 5 verschiedene chemische Reaktionskanäle bei CO_2 -Laseranregung [14], während das 6-atomige Propinal sich einzig zu C_2H_2 und CO zersetzt [16]. Dieses stark voneinander abweichende Reaktionsverhalten der beiden Moleküle erlaubt, sehr unterschiedliche Aspekte der IR-Laserphotochemie zu untersuchen.

C-PENTANON

Die IR-Photochemie von c-Pentanon wurde von uns in erster Linie als Vergleich zur UV-Photochemie durchgeführt, um Aufschluß über gemeinsame oder verschiedene Reaktionswege nach vibratorischer und nach elektronischer Molekülanregung zu gewinnen. Gegenüber der UV-Bestrahlung ist die Produktpalette bei CO_2 -laserinduzierter Chemie von drei auf fünf Produktkombinationen erweitert [14]:

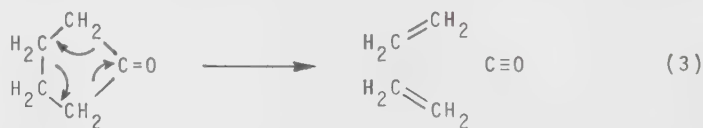
UV

IR



Einzig gemeinsame Reaktionsprodukte der beiden Anregungsarten sind C_2H_4 und CO und hier besteht die Möglichkeit eines gemeinsamen Reaktionsweges. Der UV-photochemische Reaktionskanal von c-Pentanon zu C_2H_4 und CO verläuft analog zu dem der anderen zyklischen Ketone über das Triplett-Biradikal $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{O}$, das nach dem α -CC-Bindungsbruch erhalten wird (Norrish-Typ I). Die Standardbildungsenthalpie für das offenkettige Singulett-

Biradikal [22] liegt etwa 72 kcal/mol höher als die von c-Pentanon [23]. Für den ringförmigen Übergangszustand von c-Pentanon zum offenkettigen Biradikal ist zusätzliche Energie für die Ringspannung zu berücksichtigen (Ringspannung für c-Pentanon: 5.2 kcal/mol [24]). Ausgehend von c-Pentanon im elektronischen Grundzustand ergibt sich daher für den α -CC-Bindungsbruch eine Aktivierungsenergie von rund 75 kcal/mol. Andererseits läßt sich folgende elektrozyklische Reaktion von c-Pentanon zu C_2H_4 und CO gemäß dem Schema



formulieren. Die Aktivierungsenergie für diese konzertierte Reaktion wird bei 60 ± 5 kcal/mol erwartet. Dieser Wert wurde für die Gasphasenpyrolyse abgeschätzt [25,26] und liegt in demselben Bereich, der für analoge Reaktionen wie die Decarbonylierung von 3-c-Pentenon (51.2 kcal/mol [27]), die Spaltung von Dihydropyran (47.0 kcal/mol [28] bzw. 52.4 kcal/mol [29]) sowie die Retro-Diels-Alder-Reaktion von c-Hexen (66.2 kcal/mol [24]) bestimmt wurde. Aus dieser Energiebilanz wird geschlossen, daß C_2H_4 und CO bei der IR-Laserchemischen Zersetzung von c-Pentanon über einen konzertierten Mechanismus entstehen. Diese Folgerung wird dadurch gestützt, daß weder 4-Pentenal noch c-Butan bei der CO_2 -Laserpyrolyse von c-Pentanon beobachtet werden [14], wie dies bei einer Biradikal-Zwischenstufe zu erwarten wäre.

Um näheren Einblick in den Reaktionsablauf nach CO_2 -Laseranregung zu gewinnen, sind der Umsatz von c-Pentanon und die Produktverteilung quantitativ in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie und dem Substanzdruck erfaßt worden. Die Verteilung der IR-Photochemieprodukte auf die einzelnen Reaktionskanäle zeigt erstaunlicherweise nur eine schwache, teils vernachlässigbare Veränderung beim Anwachsen der mittleren Anregungsenergie der Moleküle, obwohl zugleich der laserchemische Umsatz deutlich ansteigt (Abb.6). Der Umsatz

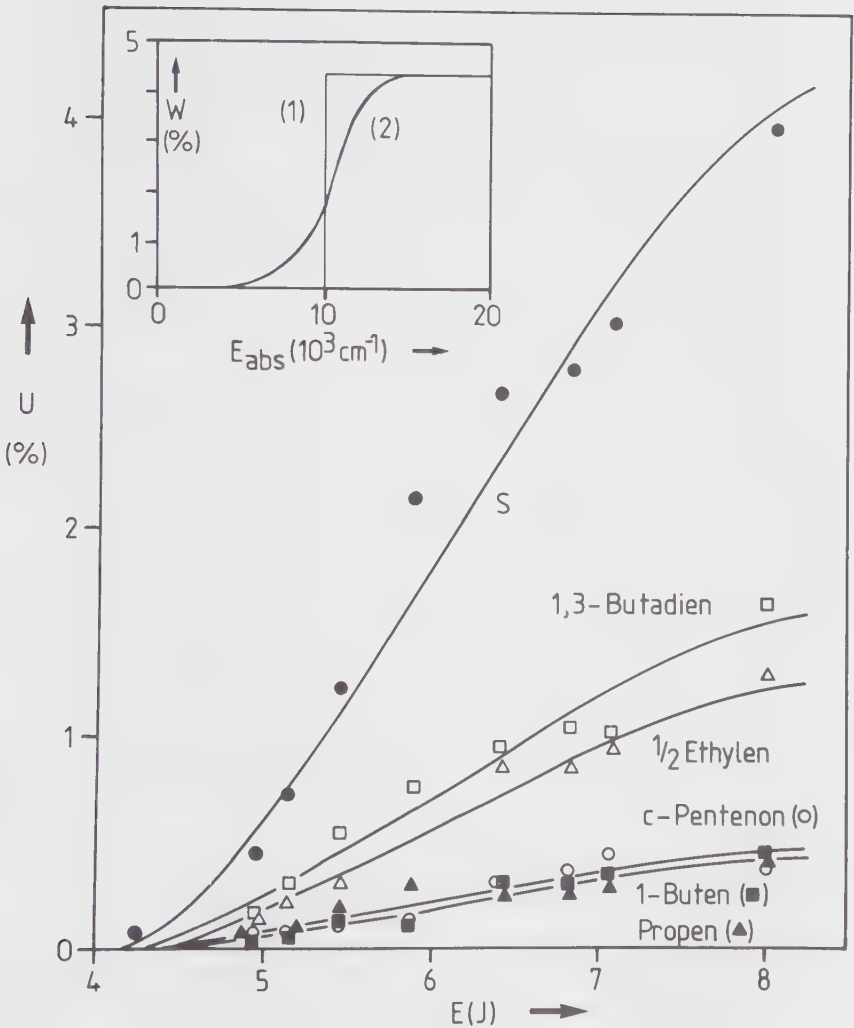


Abb. 6: Mittlerer Umsatz U von 3 Torr c-Pentanon zu den angegebenen Produkten und zur gewichteten Produktsomme S pro CO_2 -Laserschuß der Energie E ($\tilde{\nu}_L = 944 \text{ cm}^{-1}$). Das eingefügte Diagramm zeigt zwei empirisch gefundene Funktionen der Reaktionswahrscheinlichkeit W von der mittleren pro Molekül absorbierten Laserenergie E_{abs} (vgl. Text).

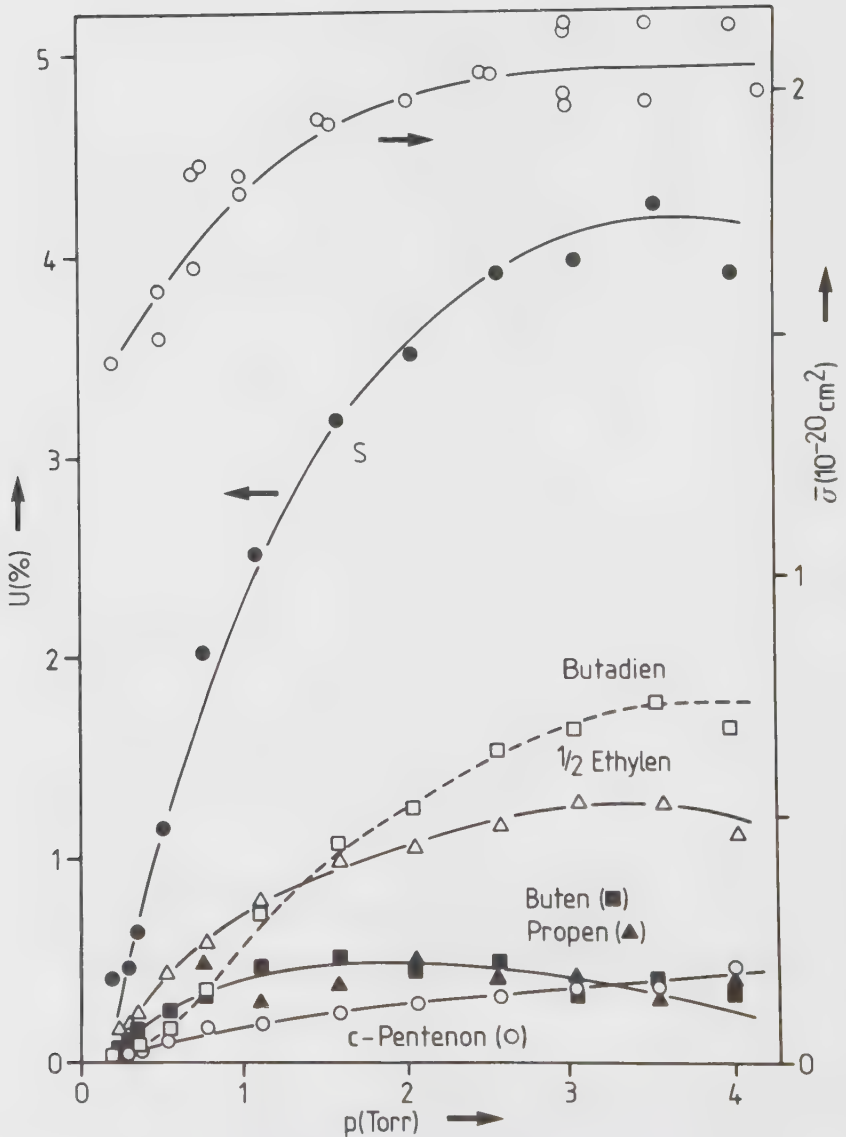


Abb. 7: Mittlerer Umsatz U von c -Pentanone bei verschiedenen Drucken p zu den angegebenen Produkten und zur gewichteten Produktsumme S pro CO_2 -Laserschuss (944 cm^{-1}) bei konstanter Pulsenergie (linke Skala) sowie der mittlere CO_2 -Laserenergieabsorptionsquerschnitt $\bar{\sigma}$ von c -Pentanone (rechte Skala) bei derselben Pulsenergie (vgl. Text).

nimmt ebenfalls mit dem Substanzdruck zu, ist hier jedoch mit einer drastischen Änderung der Produktverteilung verknüpft (Abb.7). Die Produktausbeute an C_2H_4 ist jeweils mit einem Faktor 1/2 gewichtet, da pro c-Pentanonmolekül zwei C_2H_4 -Moleküle entstehen, und diese Gewichtung ist bei der Produktsumme S berücksichtigt. Die Abhängigkeiten der Produktsumme von der Laserpulsenergie und vom Substanzdruck lassen sich reproduzieren, wenn Gleichung (4) oder (5) für die Reaktionswahrscheinlichkeit W als Funktion der mittleren, pro bestrahltem Molekül absorbierten Energie E_{abs} und des Substanzdruckes p eingesetzt und über das inhomogen bestrahlte Zellvolumen integriert wird.

$$W(E_{abs}, p) = \begin{cases} 0 & \text{für } E_{abs} < E_0 \\ 0.058 \cdot p/(p+1) & \text{für } E_{abs} \geq E_0 \end{cases} \quad (4)$$

$$W(E_{abs}, p) = 0.029 \cdot p/(p+1) \cdot \{1 + \tanh[2 \cdot 10^{-3} (E_{abs} - E_0)]\} \quad (5)$$

mit $E_0 = 9800 \text{ cm}^{-1}$

E_{abs} ändert sich entlang der Reaktionszelle durch die Laserstrahlabschwächung gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz und durch die leichte Strahlfokussierung in der Zellmitte. E_{abs} kann für jede Position in der bestrahlten Zone aus der Druckabhängigkeit der Absorption (Abb.7) und der separat bestimmten, linearen Abhängigkeit der absorbierten Energie vom Laserenergiefluß berechnet werden [14]. Beide Gleichungen (4) und (5) wurden empirisch durch Ausprobieren gefunden und sind in Abb.6 für 3 Torr graphisch dargestellt. Gleichung (5) erscheint gegenüber der Stufenfunktion (4) als die physikalisch sinnvollere, da für einen E_{abs} -Wert mit einer relativ breiten intermolekularen Laserenergieverteilung und dadurch mit einer allmählichen Änderung der Reaktivität mit E_{abs} zu rechnen ist. Daß auch die Stufenfunktion bei der Reproduktion der Meßwerte zum Ziel führt, zeigt, daß die Steilheit der Anstiegsflanke $W(E_{abs})$ unkritisch für die Anpassung ist. Gemeinsame Merkmale beider Kurven sind die Energieschwelle E_0 und das Sättigungsverhalten des Umsatzes bei hoher Anregungsenergie, wobei der

Sättigungswert $W(E_{\text{abs}} \rightarrow \infty)$ mit dem Druck ansteigt. Die bedeutende Rolle von Molekülstößen für den Ablauf der laserchemischen Reaktion wird auch durch die Substanzdruckabhängigkeit der Produktverteilung (Abb.7) sowie durch die Umsatzeinbuße bei der Zugabe von Fremdgas (Sensibilisator oder Puffergas) belegt. Unter den CO_2 -laserchemischen Produkten zeigt Butadien eine von allen anderen Produkten qualitativ abweichende Substanzdruckabhängigkeit, indem sein Anteil an den Produkten mit abnehmendem Druck gegen Null strebt.

Diese experimentellen Befunde der CO_2 -Laserchemie von c-Pentanon werden durch die Resultate seiner Gasphasenpyrolyse [25,26], durch die Ergebnisse zu CO_2 -laserinduzierten Sekundärreaktionen seiner IR-Laserphotoprodukte [14] und durch Vergleich mit der CO_2 -Laserphotolyse von c-Butanon ergänzt [30]. Daraus lassen sich einige, beschränkte Aussagen zum Reaktionsablauf der CO_2 -laserinduzierten Zersetzung von c-Pentanon ableiten: Butadien ist bei der CO_2 -Laserphotolyse von c-Pentanon wahrscheinlich ein Sekundärprodukt von c-Pentenon, wie dies bereits für die Gasphasenpyrolyse von c-Pentanon vorgeschlagen wurde [25]. Unseren vorläufigen Modellannahmen für die CO_2 -Laserchemie von c-Pentanon zufolge nimmt der Anteil von Butadien im Produktgemisch mit dem Druck stark zu (Abb.7), weil das frisch gebildete c-Pentenon durch Stöße noch innerhalb der kurzen Hochtemperaturphase nach dem CO_2 -Laserschuss zur Weiterreaktion aktiviert werden kann. Dagegen reicht die Stoßaktivierung nicht mehr für eine Sekundärreaktion von Butadien und dessen Zersetzungsprodukte fehlen daher im Produktgemisch von c-Pentanon [14]. Stoßaktivierung spielt aber bereits bei den Primärreaktionen eine große Rolle, wie aus dem Term $p/(p+1)$ in den empirischen Gleichungen (4) und (5) hervorgeht. Dieser Term für die Druckabhängigkeit des maximalen Umsatzes erinnert an das Lindemann-Schema [3] für die Stoßaktivierung bei unimolekularen, thermischen Gasreaktionen. Die für thermische Gasreaktionen benutzten Modelle verhelfen uns auch zu einem qualitativen Verständnis der CO_2 -Laserchemie von c-Pentanon.

Die Produktbildung hängt von der stationären Konzentration an reaktionsfähigen Molekülen und ihrer Verteilung über die einzelnen Anregungsstufen ab. Die Konzentrationen sind bei den hier benutzten, relativ niedrigen Drucken durch die Konkurrenz zwischen der Stoßaktivierung, der Desaktivierung und der chemischen Reaktion auf nicht leicht erfaßbare Weise bestimmt [31] (vgl. auch Abb.10) im Gegensatz zu den mit der Arrheniusgleichung gut beschreibbaren Verhältnissen im Hochdruckfall. Die Produktausbeute steigt mit dem Substanzdruck durch die verstärkte Stoßaktivierung, erfährt aber einen markanten Zusammenbruch bei Fremdgaszugabe. Dieser Zusammenbruch wird auch dann beobachtet, wenn durch verstärkte Laserenergieabsorption dem Reaktionssystem die zur Aufheizung des Fremdgases notwendige Energie zur Verfügung gestellt wird. Die Schwingungsfrequenzunterschiede zwischen dem Probe- und dem Fremdgasmolekül erfordern bei jedem Austausch von Schwingungsenergie eine Kompensation mit Rotations- oder Translationsenergie, so daß insgesamt im Gasgemisch die V-R,T-Relaxation schneller erfolgt als im reinen Gas. Die beschleunigte V-R,T-Relaxation verkürzt die Zeitspanne zwischen der Laserabsorption und der Expansion (Abkühlung) des heißen Gases und damit die effektive Reaktionszeit. Das "Sättigungsverhalten" des laserchemischen Umsatzes von reinem c-Pentanon bei starker Absorption von Laserenergie (kleines Diagramm in Abb.6) entspricht der oberen Grenze für die Stoßaktivierung innerhalb der Reaktionszeit. Die beobachtete, praktisch konstante Produktzusammensetzung bei gleichzeitiger Zunahme des Umsatzes (Abb.6) ist teilweise eine Folge der schwachen Laserfokussierung, die mit zunehmender Laserpulsenergie zur Ausdehnung des "Reaktionsvolumens" vom Fokus zu den Zellenfenstern führt. Zusätzlich kommt in Betracht, daß sich im Niederdruckbereich mit zunehmender Laseranregung die Amplitude der Verteilungsfunktion über die reaktiven Molekülzustände vergrößert, ihre Form aber nahezu unberührt bleibt. Die hier benutzten Zusammenhänge zwischen thermischer Reaktion im Niederdruckbereich und CO₂-Laserphotolyse sind für das chemisch verwandte c-Butanon herausgearbeitet worden [30]. Gegenüber c-Butanon fallen jedoch beim 5-Ring eine größere

Zahl von Reaktionskanälen und die komplexe Kinetik seines thermischen Zerfalls [25,26] erschwerend ins Gewicht. Eine ähnlich detaillierte Aufklärung der Reaktionsverhältnisse von c-Pentanon wie für c-Butanon erfordert zusätzliche Experimente, liegt aber außerhalb des hier hauptsächlich angestrebten Vergleichs zwischen IR- und UV-Photochemie von c-Pentanon.

PROPINAL

Propinal zersetzt sich nach Einstrahlung mit dem CO_2 -Laser (944.2 cm^{-1}) in die ν_6 -Bande (944 cm^{-1} , C-C-Streckschwingung [32]) bei 1 Torr zu $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und CO ohne meßbare Nebenprodukte. Die aus Propinal entstandenen, unabhängig voneinander absolut bestimmten, molaren Mengen an C_2H_2 und CO stimmen innerhalb unserer Meßgenauigkeit überein und die Gesamtreaktion verläuft somit nach der Beziehung $\text{HC}\equiv\text{C-CHO} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CO}$. Diese Reaktion im elektronischen Grundzustand bildet auch den chemischen Reaktionsschritt im Zerfall von Propinal nach UV-Anregung in die S_1+S_0 -Bande mit niedriger Anregungsenergie und war Anlaß für exakte Berechnungen zum Reaktionsweg, zur Struktur des Übergangszustandes und zum Verlauf der S_0 -Potentialhyperfläche [33,34]. Für das quantitative Verständnis des photochemischen Propinalzerfalls und zur Überprüfung der theoretischen Vorhersagen sind von uns die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor für die Decarbonylierung von Propinal mittels CO_2 -laserchemischer Experimente bestimmt worden [16,35]. Hierzu wurde gemeinsam mit Propinal in derselben Reaktionszelle eine weitere Substanz umgesetzt, deren unimolekulare Zerfallsreaktion mit bekannten kinetischen Daten als interner Standard diente. Bei dieser Vergleichsmethode [36,37] wird von zwei unabhängigen, unimolekularen Reaktionen ausgegangen, deren Kinetik je durch eine Arrheniusgleichung beschrieben und deren Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren unter den Reaktionsbedingungen als konstant betrachtet werden können. Für die Reaktionszeit τ (für beide Reaktionen) und die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT)$ der Probe-reaktion und $k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT)$ für die Referenzreaktion

kann aus dem Verhältnis $\ln(k_1\tau)/\ln(k_2\tau)$ die Beziehung

$$\ln(k_1\tau) = \frac{E_1}{E_2} \ln(k_2\tau) + \ln A_1 - \frac{E_1}{E_2} \ln A_2 + \left(1 - \frac{E_1}{E_2}\right) \ln \tau \quad (6)$$

hergeleitet werden. Die zeitabhängige Reaktionstemperatur T tritt hier nicht mehr auf, was für die Auswertung der CO_2 -laserchemischen Reaktion äußerst vorteilhaft ist, da T experimentell nur schwierig erfaßbar (vgl. Kap. III.3) und zudem stark vom Ort in der Reaktionszelle abhängig ist. Die Größen $\ln(k_1\tau)$ und $\ln(k_2\tau)$ hängen linear voneinander ab und bei bekannten Arrheniusparametern A_2 und E_2 für die Referenzreaktion können die unbekannten Größen A_1 und E_1 der Reaktion (1) bestimmt werden. Die Werte $k_i\tau$ von jeder Reaktion sind mit den experimentell erfaßbaren Eduktkonzentrationen M_{i0} zu Beginn und M_i nach der Reaktionszeit τ durch die Beziehung

$$-\ln(M_i/M_{i0}) = k_i\tau = A_i \exp(-E_i/RT) \tau \quad (7)$$

verknüpft. Das Verhältnis E_1/E_2 erhält man aus der Steigung $d\ln(k_1\tau)/d\ln(k_2\tau)$ und die unbekannte Größe A_1 aus dem Achsenabschnitt a der $\ln(k_1\tau)$ -Koordinate nach der Gleichung

$$A_1 = \exp\left\{a + \frac{E_1}{E_2} \ln A_2 - \left(1 - \frac{E_1}{E_2}\right) \ln \tau\right\}. \quad (8)$$

Im Gegensatz zur Bestimmung von E_1/E_2 ist für A_1 noch eine Annahme über die unbekannte Reaktionszeit τ pro CO_2 -Laserpuls erforderlich. Der Term $\ln \tau$ ist jedoch mit dem kleinen Faktor $(1 - E_1/E_2)$ bei $E_1 \approx E_2$ gewichtet, so daß Fehler in der Abschätzung von τ im allgemeinen nur unwesentlich zur Größe von A_1 beitragen.

Als Referenzsubstanz für Propinal wurde von uns Vinylbromid ausgewählt, welches in konzertiertem Mechanismus Bromwasserstoff eliminiert und eine Reaktionsgeschwindigkeit nahe der des Propinalzerfalls aufweist. Geringe Geschwindigkeits-

unterschiede zwischen Probe- und ausgewähltem Referenzsystem sind wichtig, damit beide Reaktionen beim Aufheizen durch den CO_2 -Laser zur selben Zeit anspringen und beim Abkühlen gleichzeitig aufhören. Annähernd gleiche k -Werte bewirken zusätzlich, daß Abweichungen in der Reaktionskinetik vom Arrheniusverhalten, bedingt durch langsame Stoßaktivierung im Niederdruckbereich, bei beiden Reaktionen gleichermaßen auftreten. Der chemisch inerte Sensibilisator SF_6 bewährte sich für die Absorption und Übertragung von Laserenergie auf die Reaktanden und gegebenenfalls unterstützte Xe-Puffergas den raschen Energieaustausch zwischen den Komponenten des Reaktionsgemisches und sorgte damit für (möglichst) denselben zeitlichen Temperaturverlauf beider Reaktionssysteme. Vor dem Vergleich Propinal/Vinylbromid wurden die Arrheniusparameter von Vinylbromid neu bestimmt [38], da an den publizierten Daten [39] erhebliche Zweifel auftauchten [40]. Der Umsatz von Propinal ging aus dem Druck des entstandenen CO hervor, der Umsatz von Vinylbromid aus der entstandenen C_2H_2 -Menge, nachdem der C_2H_2 -Anteil von Propinal (äquimolar zu CO) subtrahiert worden war. Die Ergebnisse für je eine Meßserie mit und ohne Xe-Puffergas bei Totaldrucken von 20 bzw. 3-5 Torr sind in Abb.8 dargestellt. Aus unseren Versuchsreihen sind für die Decarbonylierung von Propinal die Arrheniusparameter $E=68\pm 3 \text{ kcal/mol}$ und $\log A(\text{s}^{-1})=14.6\pm 0.3$ bestimmt worden [44].

Die relativ hohe Aktivierungsenergie spricht für eine unimolekulare Reaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der CO_2 -laserchemischen Zersetzung von Propinal. Mit der Laserpulsdauer $\tau_p = 2 \mu\text{s}$ als untere Grenze für die laserchemische Reaktionszeit τ erhalten wir aus dem gemessenen maximalen Propinalumsatz von 85% pro Laserpuls im bestrahlten Volumen gemäß (7) eine obere Grenze $k_c(\text{max}) \sim 9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und damit $T_{\text{max}} \sim 1700 \text{ K}$ für die mittlere Reaktionstemperatur. Mit

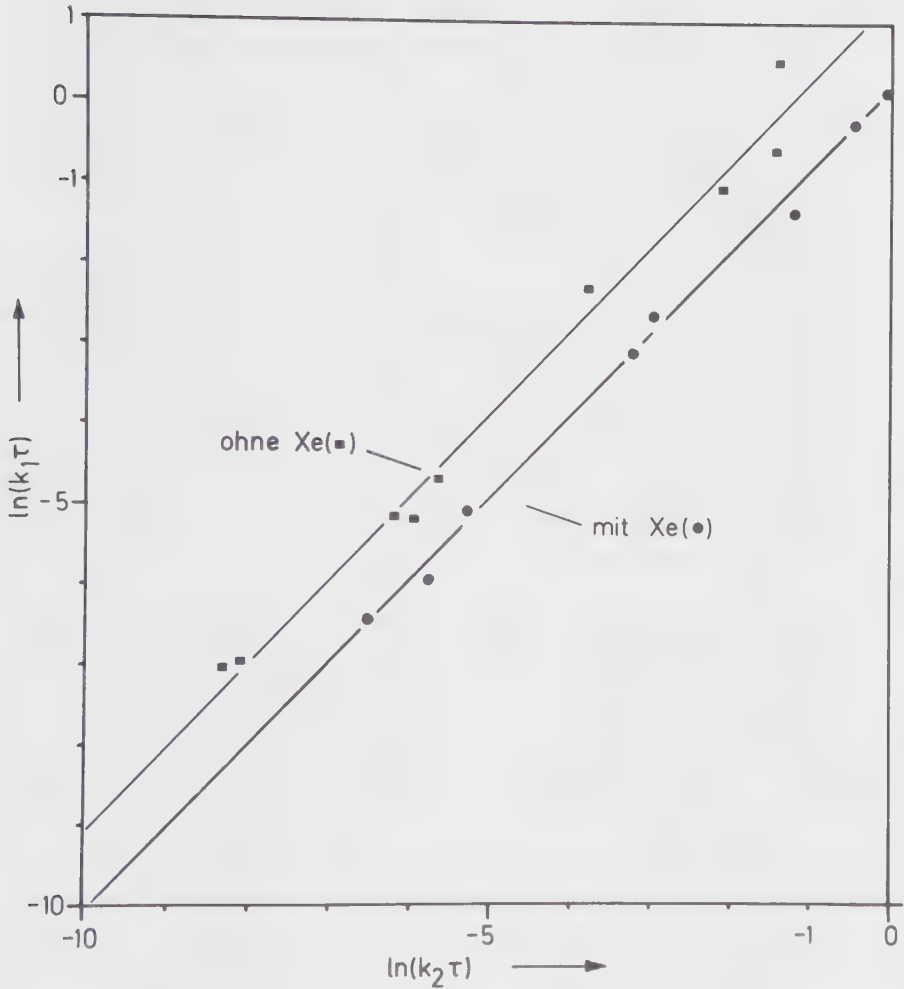
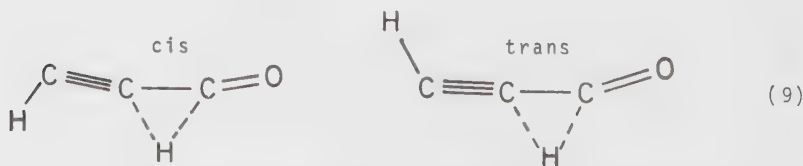


Abb. 8: Auftragung der $\ln(k_1\tau)$ -Werte (vgl. Text) für das Reaktionspaar Propinal($i=1$) und Vinylbromid($i=2$) bei SF_6 -sensibilisierter CO_2 -Laseranregung mit Xe-Puffergas (●, Totaldruck 30 Torr) und ohne Fremdgas (■, Totaldruck 3-5 Torr)

$\tau = 100 \mu\text{s}$ (vgl. Kap. III.3) und 0.01% minimalem Propinalumsatz errechnet sich eine untere Grenze von $k_c(\text{min}) \sim 1 \text{ s}^{-1}$ und eine untere Temperaturgrenze $T_{\text{min}} \sim 1000 \text{ K}$. Diese größenordnungsmäßigen Abschätzungen stecken die Grenzen für den Gültigkeitsbereich der empirisch ermittelten Arrheniusparameter und geben eine Vorstellung von den CO_2 -laser-chemischen Reaktionsbedingungen. Folglich ist $k_c(T)$ im gesamten Reaktionsbereich kleiner als die gaskinetische Stoßrate $k_{\text{coll}} > 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ für Propinal/Propinal und Propinal/Vinylbromid. Damit wird im nachherein auch über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gezeigt, daß bei der laser-chemischen Vergleichsreaktion effektiver Energieaustausch zwischen den Komponenten im Reaktionsgemisch gewährleistet war. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 des Reaktionspaares Propinal/Vinylbromid gilt über den Reaktionstemperaturbereich 1000–1700 K die Beziehung $1.2 \leq k_1/k_2 \leq 2.2$ d.h. beide Reaktionsgeschwindigkeiten liegen sehr dicht beieinander.

Diesen experimentellen Ergebnissen für Propinal stehen die umfangreichen, quantenmechanischen Rechnungen gegenüber [33,34], nach denen der energetisch günstigste Reaktionsweg für den unimolekularen chemischen Zerfall von Propinal über einen konzertierten Mechanismus zu C_2H_2 und CO führt. Die geometrische Struktur der beiden energetisch eng benachbarten, mit cis- und trans-Form bezeichneten Übergangszustände ist nachfolgend dargestellt.



Für die cis-Form wurden ferner die Fundamentalschwingungsfrequenzen berechnet und somit konnten wir nach dem Modell der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten [45] entsprechend der Gleichung

$$k_c(T) = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z_{int}^\ddagger}{Z_{int}} e^{-\Delta\epsilon_0^\ddagger/kT} \quad (10)$$

die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_c^{cis}(T)$ für die Reaktion über den cis-Übergangszustand ($\Delta\epsilon_0^\ddagger = 24500 \text{ cm}^{-1}$) bestimmen. Die Zustandssummen $Z_{int}^\ddagger$ für den Übergangszustand und Z_{int} für Propinal lassen sich gemäß $Z_{int} = z_v \cdot z_r$ jeweils in die Schwingungs- und Rotationsanteile faktorisieren. Mit den Schwingungsfrequenzen und Trägheitsmomenten läßt sich dann der temperaturabhängige Quotient $Z_{int}^\ddagger/Z_{int}$ berechnen, der in dieser klassischen Näherung für die Rotation unabhängig von der Rotationsanregung ist. Für die Gesamtreaktion der Propinal-decarbonylierung muß zur Geschwindigkeitskonstanten über die cis-Form noch die Konstante $k_c^{trans}(T)$ für den Reaktionsweg über die trans-Form des Übergangszustandes addiert werden. Als Näherung haben wir für die trans-Form die Schwingungsfrequenzen und Trägheitsmomente der cis-Form übernommen und lediglich die erhöhte Energie $\Delta\epsilon_0^\ddagger = 25500 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt. Die so berechnete Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_c(T)$, ohne Beiträge durch Tunnelleffekte des umgelagerten Aldehyd-H-Atoms, ist in Abb.9 zusammen mit seinen Komponenten k_c^{cis} und k_c^{trans} dargestellt. Danach verläuft bei der Reaktionstemperatur $T=1000 \text{ K}$ die Decarbonylierung dominant über den cis-Übergangszustand (82%), während bei 4000 K der trans-Beitrag auf 41% angewachsen ist und sich dem Grenzwert ($T \rightarrow \infty$) von 50% nähert.

Zum Vergleich zwischen Rechnung und Experiment haben wir in Abb.9 auch die mit den empirisch bestimmten Arrheniusparametern ermittelte Geschwindigkeitskonstante $k_c^A(T)$ eingezeichnet. Im gesamten Temperaturbereich beträgt das Verhältnis k_c^A/k_c etwa 20. Dieser Unterschied zwischen Rechnung und Experiment liegt hauptsächlich im präexponentiellen Faktor. Der Term $kT/h \cdot Z_{int}^\ddagger/Z_{int}$ in $k_c(T)$ aus Gleichung (10) ist über den betrachteten Temperaturbereich $1000\text{-}4000 \text{ K}$ nahezu konstant mit $(1.8 \text{ bis } 1.3) \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und erheblich kleiner als der empirisch bestimmte Frequenzfaktor $A = 4.0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

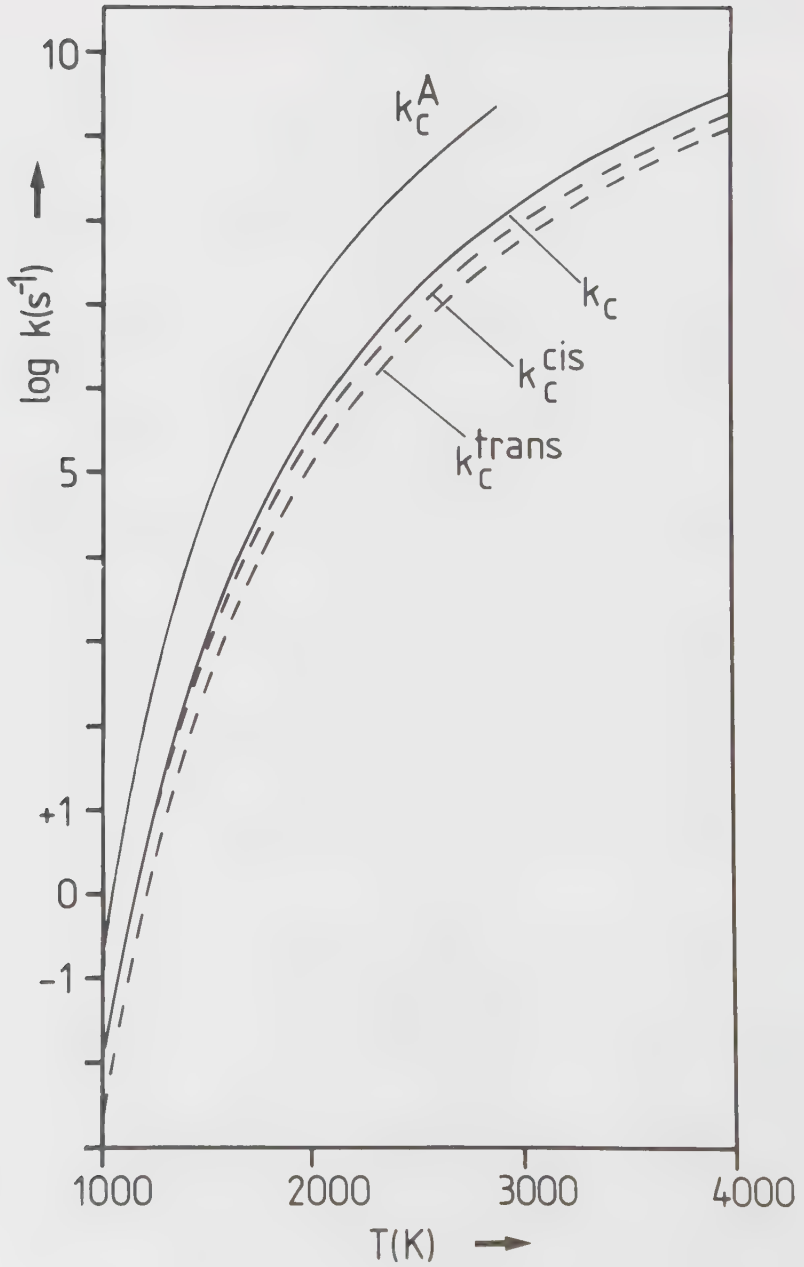


Abb. 9: Legende S.35

Abb. 9: Nach der absoluten Raten-Theorie [45] mit den Daten für den Übergangszustand von Propinal [33,34] berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c und ihre Komponenten k_c^{cis} und k_c^{trans} für die Reaktionen über die cis- bzw. trans-Form des Übergangszustandes im Vergleich zur empirischen Geschwindigkeitskonstanten k_c^A mit den Arrheniusparametern $E = 68 \text{ kcal/mol}$ und $\log A(s^{-1}) = 14.6$

Thermodynamisch gesehen ist die Decarbonylierung von Propinal bereits bei Raumtemperatur eine spontane Reaktion ($\Delta g_{dec,298}^0 = -6.5 \text{ kcal/mol}$) und die molare, freie Reaktionsenthalpie nimmt mit zunehmender Temperatur weiter ab [46]. Ein Vergleich der Bildungsenthalpien von Propinal ($\Delta h_f^0,298 = 25.4 \text{ kcal/mol}$ [46]), C_2H_2 (54.2 kcal/mol [24]) und CO (-26.4 kcal/mol [24]) zeigt ferner, daß die Reaktion nahezu thermoneutral verläuft ($\Delta h_{dec}^0 = 2.4 \text{ kcal/mol}$). Die für die Reaktion erforderliche Aktivierungsenergie wird fast vollständig als innere Anregungsenergie und Translationsenergie der Fragmente frei. Je nach Energieverteilung auf die beiden Fragmente entstehen C_2H_2 und CO in (hoch) angeregtem Zustand. CO aus Propinal nach UV-Anregung in die O_0^0 -Bande des $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges und Zersetzung im elektronischen Grundzustand entsteht teilweise im schwingungsangeregten Zustand, wie seine IR-Emission beweist [35]. Die UV-Anregungsenergie setzt zugleich die obere Grenze von 74.8 kcal/mol für die Aktivierungsenergie von Propinal. Inwieweit hochangeregtes CO und/oder C_2H_2 bei der photochemischen Zersetzung von Propinal unter stoßkontrollierten Bedingungen Sekundärreaktion vor allem mit überschüssigem Propinal eingehen, ist vorerst unbekannt. Die potentiellen Sekundärreaktionen mit CO und C_2H_2 als gasförmigen Endprodukten kommen auch als Ursache für die gefundene Abweichung zwischen der theoretisch berechneten und der experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Frage zusätzlich zu dem in der Berechnung von k_c unberücksichtigten Tunneleffekt [34].

III.5 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNG

Die zahlreichen, experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur IR-Multiphotonabsorption und IR-laserinduzierten Photochemie sind in einer Reihe von Übersichtsartikeln unter verschiedenen Gesichtspunkten wie Laserisotopentrennung [47], Multiphotonabsorption [48] und Molekülstrahlexperimente [49] zusammengefaßt worden [50-65]. Ausgewählte Ergebnisse mit Bezug zur Selektivität chemischer Reaktionen werden hier näher betrachtet und für eine übersichtliche Darstellung anhand der beiden Grenzfälle mit stoßfreien und stoßkontrollierten Reaktionsbedingungen getrennt besprochen.

STOSSFREIE IR-MULTIPHOTONABSORPTION UND DISSOZIATION

Stoßfreie Bedingungen während der Laseranregung und der chemischen Reaktion lassen sich im Molekülstrahl verwirklichen und mit Einschränkungen [66] auch in der sehr verdünnten stationären Gasphase. Von isolierten vier- und mehratomigen Molekülen [65] kann bei intensiver Lasereinstrahlung mit einer Frequenz in der Nachbarschaft zu einer Molekülresonanz die Energie von vielen IR-Photonen pro Molekül absorbiert werden. Der Energieaustausch zwischen dem Strahlungsfeld und den Molekülen erfolgt in einer Reihe von stimulierten Absorptions- und Emissionsschritten, bei denen überwiegend jeweils ein Photon vom Molekül aufgenommen oder abgegeben wird. Dadurch besetzen die absorbierenden Moleküle eine Leiter von Anregungsstufen im Abstand der Photonenenergie $h\nu$ (Abb.10). Oberhalb der Reaktionsschwelle niedrigster Energie E_{R1} tritt zusätzlich chemische Umwandlung in Konkurrenz zur Absorption und Emission. Die Besetzung der einzelnen Anregungsstufen ist zeitabhängig und durch die Effektivität der konkurrierenden optischen Übergänge und der chemischen Reaktion bestimmt. Der Energieinhalt der bestrahlten Moleküle erreicht - hinreichende Laserintensität und Pulsenergie vorausgesetzt (s.u.) - seine obere Grenze, wenn die Molekülanregung durch den Laser langsamer erfolgt, als die vom Anregungszustand der Moleküle abhängige chemische Reaktion abläuft. Die Produktausbeute für einen gegebenen Reaktions-

kanal hat ihr Maximum bei einer Anregungsstufe zwischen der Reaktionsschwelle und der höchsten erreichten Anregungsenergie. Unterhalb dieses Maximums wirkt die niedrige (energieabhängige) Reaktionsgeschwindigkeit begrenzend und oberhalb davon die geringe Besetzung der hochenergetischen Anregungsstufen. Die mittlere und die maximale Energie der reagierenden Moleküle hängen von den molekülspezifischen Absorptionseigenschaften und Reaktionsgeschwindigkeiten ab sowie auch von der Laserintensität. Die mittlere Energie ist für eine Reihe von reaktiven Molekülen aus ihrem Dissoziationsverhalten im Molekülstrahl bestimmt oder abgeschätzt worden.

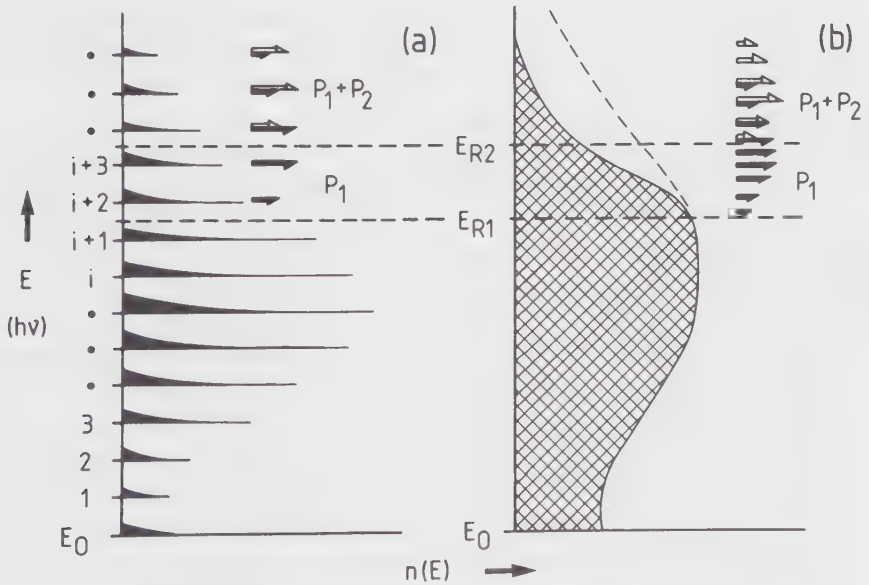


Abb. 10: Qualitative Energieniveauschemata mit Besetzungszahlen $n(E)$ zur Beschreibung der IR-Multiphotonabsorption und der IR-Laserinduzierten Reaktion oberhalb den Energieschwellen E_{R1} und E_{R2} unter stoßfreien (a) und stoßkontrollierten Bedingungen (b). Die Pfeillängen signalisieren den Reaktionsumfang zu den Produkten P_1 (dunkle Pfeile) und P_2 (helle Pfeile). Die gestrichelte Kurve (b) deutet eine hypothetische Verteilungsfunktion ohne Reaktion an.

Bei den meisten Molekülstrahlexperimenten zur IR-Multiphotondissoziation (IRMPD) vielatomiger Moleküle wurden die Geschwindigkeitsverteilung eines Photofragmentes und seine winkelabhängige Intensitätsverteilung in der vom Molekülstrahl und vom Laser gebildeten Ebene bestimmt [49, 66-69]. Daraus läßt sich die Geschwindigkeitsverteilung dieses Molekülfragmentes im Schwerpunktsystem der Moleküle berechnen, das sich gegenüber dem Laborsystem gleichförmig bewegt. Im Schwerpunktsystem verläuft die Fragmentierung räumlich isotrop, wie durch Experimente mit polarisiertem Laserlicht für SF_6 explizit gezeigt wurde [66] und für die IRMPD anderer Moleküle, gestützt auf ihre langsame Fragmentierung gegenüber der Molekülrotation, ebenfalls angenommen wird. Daher ist die Bestimmung der Fragmentbewegung in einer beliebigen Ebene ausreichend für die vollständige Erfassung der Translationsbewegung der Dissoziationsprodukte. Mit der Flugeschwindigkeit eines Fragmentes im Schwerpunktsystem ist auch die Geschwindigkeit des zugehörigen zweiten Fragmentes festgelegt (Impulserhaltung) und damit die Translationsenergie von beiden Fragmenten. Die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung des zweiten Fragmentes ist daher im Idealfall überflüssig, im Realfall jedoch eine sinnvolle Ergänzung und Absicherung. IRMPD in mehr als zwei Fragmente wurde bisher nicht untersucht. Die Aussagekraft der experimentell bestimmten Translationsenergieverteilung der Fragmente in Bezug auf den mikroskopischen Reaktionsablauf ist verschieden für einen einfachen Bindungsbruch (zwei Zentren) oder eine Eliminierung eines Fragmentes unter Beteiligung von drei und mehr Zentren.

Beim einfachen Bindungsbruch sind die Aktivierungsenergie und der Energieunterschied zwischen Edukt und Produkt (nahezu) identisch, d.h. vom Übergangszustand zu den Fragmenten gibt es keinen Abfall der potentiellen Energie. Für ein Molekül mit einer definierten Überschußenergie im Übergangszustand (= gesamte interne Energie abzüglich Aktivierungsenergie) kann die zugehörige Translationsenergieverteilung der Fragmente berechnet werden unter der Voraussetzung, daß sich im

Übergangszustand die Schwingungsenergie statistisch auf alle Schwingungsfreiheitsgrade verteilt. Zur Durchführung einer entsprechenden RRKM-Rechnung wird die unbekannte Schwingungsstruktur des Übergangszustandes durch diejenige des Ausgangsmoleküls angenähert mit Ausnahme von den an der Reaktion beteiligten Freiheitsgraden. Für diese werden Schwingungsfrequenzen möglichst so gewählt, daß der häufig aus thermischen Versuchen bekannte Frequenzfaktor für die untersuchte Reaktion reproduziert wird. Mit diesem Parametersatz und der Überschußenergie als wählbarem Parameter wird die berechnete Translationsenergieverteilung der Fragmente an die gemessene Verteilung angepaßt und so die Überschußenergie bestimmt. Bei bekannter Aktivierungsenergie kann damit schließlich auch der mittlere interne Energieinhalt der reagierenden Moleküle berechnet werden.

Die Rechtfertigung für dieses Verfahren wird aus möglichst vielen Vergleichen zwischen dem angenommenen Reaktionsmodell und dem beobachteten Reaktionsverhalten bezogen. Die umfangreichsten Untersuchungen dieser Art wurden für SF_6 durchgeführt und RRKM-Berechnungen für die Primärreaktion $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5 + \text{F}$ sowie für die Sekundärreaktion $\text{SF}_5 \rightarrow \text{SF}_4 + \text{F}$ herangezogen [66]. Die Modellrechnungen ergeben für die Primärreaktion in Obereinstimmung mit dem Experiment eine Translationsenergieverteilung der Primärprodukte mit einem Maximum bei Null, eine Konsequenz des ebenen Potentialkurvenverlaufs zwischen Übergangszustand und Primärprodukten. Der ebene Potentialkurvenverlauf schließt zugleich eine erhebliche Zentrifugalbarriere und damit auch eine beträchtliche Rotationsanregung bei der IRMPA aus [66d]. Die mit der berechneten Überschußenergie abgeschätzte SF_6 -Dissoziationsgeschwindigkeit ist in Obereinstimmung mit dem Umfang der beobachteten Sekundärreaktion, der IRMPD von SF_5 , welches bereits während des CO_2 -Laserpulses gebildet worden ist. Zusätzliche Abstützung erfährt das Reaktionsmodell durch seine Kopplung mit einem Absorptionsmodell. Hierzu wurden empirische Formeln zur IRMPA am gemessenen Absorptionsverhalten parametrisiert, getrennt nach der Aufnahme der ersten

drei IR-Photonen im niederen, diskreten Energieniveaubereich und der Absorption im Quasikontinuum. Die Ergebnisse aus dem kombinierten Absorption+Reaktionsmodell sind in quantitativer oder qualitativer Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit der SF_6 -Dissoziationsausbeute vom IR-Laserenergiefluß, von der Pulsdauer des Anregungslasers, von der SF_6 -Schwingungsanregung vor der Laserbestrahlung und von der Laserwellenlänge bei Anregung mit einem oder auch zwei CO_2 -Lasern. Ferner liefert dieses Modell Grenzwerte dafür, wann die IRMPD dominant durch die Laserintensität oder den Laserenergiefluß geprägt ist. Die Laserintensität entscheidet nicht nur über den Anteil der Moleküle, die vom Grundzustand das Quasikontinuum erreichen, sondern auch über die mittlere Überschußenergie der reaktiven Moleküle im Übergangszustand. Der Laserenergiefluß bestimmt andererseits die Verteilung der Moleküle über die Anregungszustände im Quasikontinuum und den Anteil der Moleküle, die in die reaktiven Zustände hinaufgepumpt werden. Für optimale IRMPD ist also beides, Laserintensität und Laserenergiefluß, in hinreichendem Maß erforderlich.

Der Translationsenergieinhalt von Primärprodukten aus einer Fragmentierung, bei der die potentielle Energie des Übergangszustandes größer ist als die der Produkte, setzt sich im allgemeinen aus zwei Beiträgen zusammen. Ein Teil der Translationsenergie kommt wie beim einfachen Bindungsbruch aus der Überschußenergie der reagierenden Moleküle im Übergangszustand. Der zweite Beitrag stammt von der Potentialenergiedifferenz zwischen dem Übergangszustand und den Produkten. Ein Teil dieser potentiellen Energie wird bei repulsivem Potentialkurvenverlauf als Translationsenergie der Fragmente frei. Ist dieser Betrag groß gegenüber dem ersten Teil aus der Überschußenergie, dann gibt die Translationsenergieverteilung der Fragmente in erster Linie Auskunft über den Potentialkurvenverlauf zwischen dem Übergangszustand und den Produkten.

Insgesamt sind IRMPD-Experimente im Molekülstrahl von mehr als 15 verschiedenartigen Molekülen mit Dissoziationsenergien von 21 kcal/mol (N_2F_4) bis 93 kcal/mol (SF_6) bekannt. Diese schließen Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch ein und solche mit Eliminierung von 2- bis 9-atomigen Molekülen unter Beteiligung von drei und mehr Zentren. Beim einfachen Bindungsbruch stammen die gefundenen Primärprodukte, Atome bis 8-atomige Radikale, dominant aus dem Fragmentierungskanal niedrigster Dissoziationsenergie und das RRKM-Modell kann hier qualitativ und quantitativ überprüft werden. Bei zwei (oder mehr) konkurrierenden Fragmentierungsreaktionen eines Moleküls entspricht die Produktverteilung und ihre Anregungsenergieabhängigkeit qualitativ der Erwartung aus thermochemischen Daten und RRKM-Berechnungen [68]. Dennoch ist IRMPD keine thermische Reaktion, denn sie erfolgt aus einer Verteilungskurve, deren Form schmaler sein sollte als bei einer thermischen Verteilung mit demselben mittleren Schwingungsenergieinhalt [66b,d], und sie erfolgt aus einer diskontinuierlichen Verteilung der Moleküle auf die Schwingungsenergiestufen mit nur geringer Rotationsanregung (Abb.10).

STOSSKONTROLLIERTE IR-LASERCHEMIE

Molekülstöße beeinflussen (verstärken) die Energieaufnahme aus dem Strahlungsfeld des Lasers, verändern intra- und intermolekulare Energieverteilungen im Ensemble der angeregten Moleküle während und nach dem Anregungspuls und bestimmen dadurch den Ablauf der laserchemischen Reaktion wesentlich mit. Gegenüber stoßfreien Anregungs- und Reaktionsbedingungen sind die Relaxation von Schwingungsenergie in die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade bedeutsam und die lückenlose Verteilung der Moleküle über die Energiezustände (vgl. Abb.10). Der intermolekulare Schwingungsenergieaustausch kann sogar wenige, sehr energiereiche Moleküle erzeugen. So gelingt z.B. unter Mithilfe von Stößen die Dissoziation von HF nach HF-Laseranregung [70], während unter stoßfreien Bedingungen IRMPA oder IRMPD von zweiatomigen Molekülen unbekannt ist [65]. Die Wirkung von Stößen kann bei allen Elementarschritten

von der Energieaufnahme bis zur chemischen Reaktion eintreten und ist daher nicht leicht zu überschauen. Bei hinreichend vielen Stößen lassen sich jedoch die Anregungs- und Reaktionsbedingungen näherungsweise mit quasi-stationären Gleichgewichten innerhalb einzelner Molekülfreiheitsgrade beschreiben, so daß vereinfacht der Anregungszustand des Gases mit Schwingungs-, Rotations- und Translationstemperaturen erfaßt werden kann (vgl. Kap.III.3 und IV). Von diesen ist für die unimolekulare chemische Reaktion praktisch nur die Schwingungstemperatur entscheidend. Die Translations-temperatur spielt keine Rolle. Die Rotation ist nach der absoluten Raten-Theorie bei klassischer Betrachtung ebenfalls ohne Einfluß und im RRKM-Modell bei hohen Aktivierungsenergien nur von zweitrangiger Bedeutung [66d]. Die Rotations- und Translationsanregungen wirken nur indirekt über die V-R,T-Relaxation durch die Abnahme der Schwingungstemperatur auf die chemische Produktbildung ein. Diese ist bei hoher Aktivierungsenergie auf die kurze Phase hoher Schwingungstemperatur vor der V-R,T-Relaxation beschränkt [37] oder wird bei niedriger Aktivierungsenergie erst durch den Wärmeabfluß an die kalte Umgebung gebremst [36]. Für die quantitative Beschreibung einer IR-laserchemischen Reaktion ist die Kenntnis der Schwingungstemperatur in jedem Punkt der Reaktionszelle einschließlich ihres zeitlichen Verlaufs erforderlich. In der Praxis tauchen hier beträchtliche Probleme auf [36,37] und am ehesten sind Untersuchungen mit einem internen Standard geeignet (s.o.), wie sie sich schon bei Experimenten im Stoßwellenrohr bewährt haben [71]. Die Vorteile einer IR-laserchemischen Reaktion unter stoßkontrollierten Bedingungen liegen im wesentlichen in der homogenen, wandfreien Molekülanregung mit schneller Gasaufheizung und -abkühlung, die unter anderem auch gezielt zur Aktivierung kurzlebiger Teilchen genutzt werden können (vgl. z.B. Kap.IV).

Abschließend zur Diskussion von IRMPA und IRMPD sei darauf hingewiesen, daß für den niederen Anregungsbereich nach der Absorption einiger, weniger IR-Photonen mit Hilfe verfeinerter Meßmethoden, wie kinetische UV-Spektroskopie [72] oder

IR-Fluoreszenz [73], detaillierte Information über die Besetzung individueller Schwingungszustände und ihre zeitliche Entwicklung gewonnen werden konnte. Dabei wurde die Kopplung zwischen einzelnen Schwingungsfreiheitsgraden untereinander untersucht und die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation, die sehr eng mit der Translation verknüpft ist. Ähnlich gute, experimentell fundierte Untersuchungen über die hochangeregten, für die Laserchemie relevanten Molekülschwingungszustände fehlen dagegen noch, werden jedoch ständig erweitert und verfeinert [74]. Verbesserte experimentelle Ansätze in Richtung auf energieselektive (zustandsselektive) Photochemie im elektronischen Grundzustand sind an ausgewählten Molekülsystemen durch die gezielte Ein-Photon-Anregung von Schwingungsobertönen erreicht worden [75] sowie die Besetzung ausgewählter Schwingungszustände durch stimulierte Emission von elektronisch angeregten Molekülen [76]. Ferner findet in vielen Fällen nach elektronischer Anregung zunächst Relaxation in angeregte Zustände des elektronischen Grundzustandes statt [77] (vgl. auch Kap. VI). Mit jeder dieser Methoden können im Gegensatz zur IRMPA nahezu isoenergetische Ensembles von hochangeregten Molekülen erzeugt werden. Die mit diesen Anregungsmethoden erzielten photochemischen Befunde sind bisher ebenfalls mit statistischem Molekülverhalten vereinbar.

IV. SCHWINGUNGSANGEREGETE TRIPLETTMOLEKÜLE

IV.1 AUSGANGSPUNKT

Unter stoßkontrollierten Bedingungen ist der strahlungslose Übergang von einem optisch gepumpten Singulettzustand eines vielatomigen Moleküls zum Triplettzustand niedrigster Energie (T_1) ein bevorzugter Prozeß und in vielen Fällen dem photochemischen Zerfall des Moleküls vorgeschaltet. Das Verhalten von T_1 -Molekülen als Durchgangsstufe, Verzweigungsstelle oder als chemisch reaktiver Zustand ist in der Gasphase nur in ausgewählten Fällen direkt erfaßbar, z.B. wenn die Moleküle phosphoreszieren. Die Phosphoreszenz stammt dann wegen ihrer langen Lebenszeit nahezu ausschließlich von T_1 -Molekülen, die bereits mit den überschüssigen Badmolekülen thermisch ins Gleichgewicht gekommen sind. Die Beobachtung von höherenergetischen, potentiell reaktiven T_1 -Zuständen gelingt bei Anregung von "kalten" T_1 -Molekülen mit einem gepulsten CO_2 -Laser, wobei die Laserenergie über stoßkontrollierten Schwingungsenergieaustausch mit laserangeregten Badmolekülen eingekoppelt wird [12,13,15,21]. Auf diese Weise konnten wir das photophysikalische und photochemische Reaktionsverhalten von T_1 -Propinal in Abhängigkeit von seinem (Schwingungs-) Anregungszustand untersuchen.

IV.2 ZERFALLSKINETIK UND EMISSIONSSPEKTREN VON T_1 -PROPINAL

Die mit Badmolekülen sensibilisierte CO_2 -Laseranregung von T_1 -Propinal führt zu typischen Veränderungen seiner Emissionszerfallskurven, wie sie für verschiedene Beobachtungswellenlängen in Abb.11 dargestellt sind.

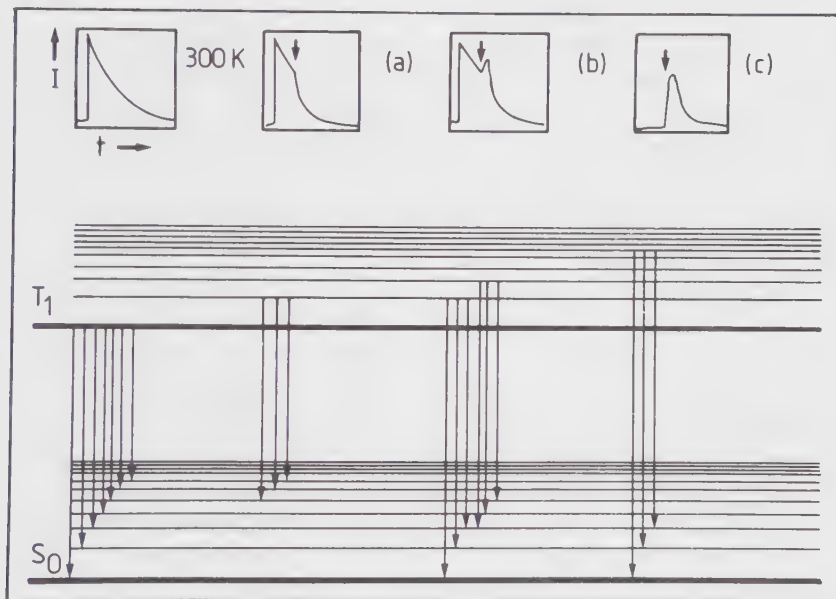


Abb. 11: Energieniveauschema und Phosphoreszenzzerfälle von Propinal nach CO_2 -Laseranregung (Pfeil) bei langwelliger(a), mittlerer(b) und kurzwelliger Beobachtung(c) im Vergleich zur ungestörten Phosphoreszenz bei 300 K (links)

Die Phosphoreszenz von thermalisierten T_1 -Molekülen bei 300 K (Abb.11, oben links) klingt exponentiell ab und seine Zerfallskonstante enthält eine Komponente für die Emission und weitere für den stoßfreien und den stoßinduzierten $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang. Bei erhöhter Temperatur der T_1 -Moleküle ist der Phosphoreszenzzerfall beschleunigt, folgt aber noch einer Kinetik 1. Ordnung. Werden die T_1 -Moleküle dagegen mit einem CO_2 -Laser angeregt, so zeigt die Emission eine

komplexe Kinetik, deren Eigenschaften von der Beobachtungswellenlänge abhängen (Abb.11, (a) - (c)). Langwellig wird ein beschleunigter Zerfall beobachtet (a), der bei niedriger CO_2 -Laseranregung mit einer, bei hoher Anregung mit zwei Exponentialkurven angenähert werden kann. Bei kurzer Beobachtungswellenlänge (c) entsteht mit dem CO_2 -Laser eine Emission, deren Amplitude mit dem Laserenergiefluß zunimmt. Im mittleren Wellenlängenbereich sind beide Effekte überlagert und in Abhängigkeit von ihrer relativen Größe wird ein vorübergehender Anstieg der Emissionsintensität beobachtet (b). Den Anstieg der Emissionsamplitude haben wir einer Zunahme der mittleren Oszillatorstärke der T_1 -Moleküle zugeordnet, die durch verstärkte, schwingungsinduzierte Wechselwirkung zwischen hochenergetischen T_1 -Zuständen und tiefliegenden S_1 -Zuständen verursacht ist, wobei die asymmetrischen Deformationsschwingungen in T_1 -Propinal aktiv werden. Dieser Effekt läßt sich bei spektral integrierter Messung leicht am Intensitätsmaximum nach der CO_2 -Laseranregung ablesen und in der Zerfallskonstanten $k_p(\Theta_v)$ bzw. $k_p(E_{vib})$ für den strahlenden $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang erfassen, der für Propinal und sein Deuteriumderivat $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CDO}$ gleich ist (Abb.12). Fluoreszenz nach energetisch möglichem $S_1 \leftarrow T_1$ -Übergang wird von uns dagegen aufgrund des Emissionsspektrums, punktweise gemessen zur Zeit der maximalen Emissionsintensität nach dem CO_2 -Laserschuß [13], als Hauptursache für die vergrößerte Emissionsamplitude ausgeschlossen.

Die komplexe Zerfallskinetik der Phosphoreszenz spiegelt die Umverteilung der absorbierten Laserenergie von den Schwingungsauf die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade wider. Dem Anfang des Emissionszerfalls haben wir diejenige Schwingungstemperatur Θ_v zugeordnet, wie wir sie für die gemessene absorbierte Laserenergie bei einer Verteilung nur auf die Schwingungsfreiheitsgrade der bestrahlten Moleküle berechnen. Der berechnete Schwingungsanteil der Wärmekapazität basiert auf den Schwingungsfrequenzen von S_0 -Propinal und enthält die harmonische Näherung [78]. Dem Auslauf des Emissionszerfalls entspricht der Gaszustand nach der V-R,T-

Relaxation und der Expansion des heißen Gases. Für die Rotations- und Translationsanteile der Wärmekapazität sind die klassischen Ansätze benutzt und für die Expansion des laserbestrahlten Gases isobare Bedingungen eines idealen Gases angenommen worden. Die gemessenen Zerfallskonstanten nach CO_2 -Laseranregung sind für dieselben Schwingungstemperaturen gleich, unabhängig davon, ob die Rotations-/Translationstemperatur noch vor der V-R,T-Relaxation bei ~ 300 K (Anfangsphase der Zerfälle) oder nach der Relaxation schon weit darüber liegt (Endphase der Zerfälle). Zusätzlich ist der Emissionszerfall von statisch geheiztem T_1 -Propinal bei 300-430 K vermessen worden. In diesem unteren Temperaturbereich sind die Zerfallskonstanten unter stationär geheizten Bedingungen mit den Werten nach CO_2 -Laseranregung bei den berechneten Schwingungstemperaturen in Übereinstimmung. Folglich ist die komplexe Zerfallsskinetik mit einer Θ_v -abhängigen Konstanten k_{nr} für den strahlungslosen Zerfall deutbar. Gemäß der Sattelpunkt-Näherung gilt für die T_1 -Zerfallskonstanten die Beziehung $k(\Theta_v) = k(E_{vib})$, wobei E_{vib} die mittlere Schwingungsenergie der T_1 -Moleküle bei Θ_v ist [79]. Die Funktion $k(E_{vib})$ ist für die Betrachtung monoenergetischer Moleküle sehr nützlich und daher werden die experimentellen Ergebnisse aus den T_1 -Zerfällen von CO_2 -laserangeregtem Propinal hier noch einmal in ihrer E_{vib} -Darstellung wiedergegeben, im Unterschied zur bisherigen Θ_v -Auftragung. Zugleich läßt sich mit Abb.12 veranschaulichen, wie die vielen Meßergebnisse von uns auf einen einzigen Molekülparameter, Θ_v bzw. E_{vib} , zurückgeführt werden konnten. Die mit ausgefüllten Symbolen bezeichneten k_{nr} -Werte sind jeweils dem ersten Teil der T_1 -Zerfallskurven entnommen, die mit leeren Symbolen markierten Werte dagegen dem Kurvenauslauf. Beide Datensätze lassen sich mit derselben Korrelationslinie verbinden, die bei $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ auch den bei 77 K gemessenen Wert [80] einschließt. Dieselbe Korrelationslinie erfaßt auch die hier nicht gezeigten Werte für 0.35 und 1.4 Torr Propinal. Diese weisen geringe Abweichungen im unteren Energiebereich $E_{vib} \leq 1200 \text{ cm}^{-1}$ auf bedingt durch die stoßinduzierten Relaxationsprozesse, die aber mit zunehmender Anregungsenergie

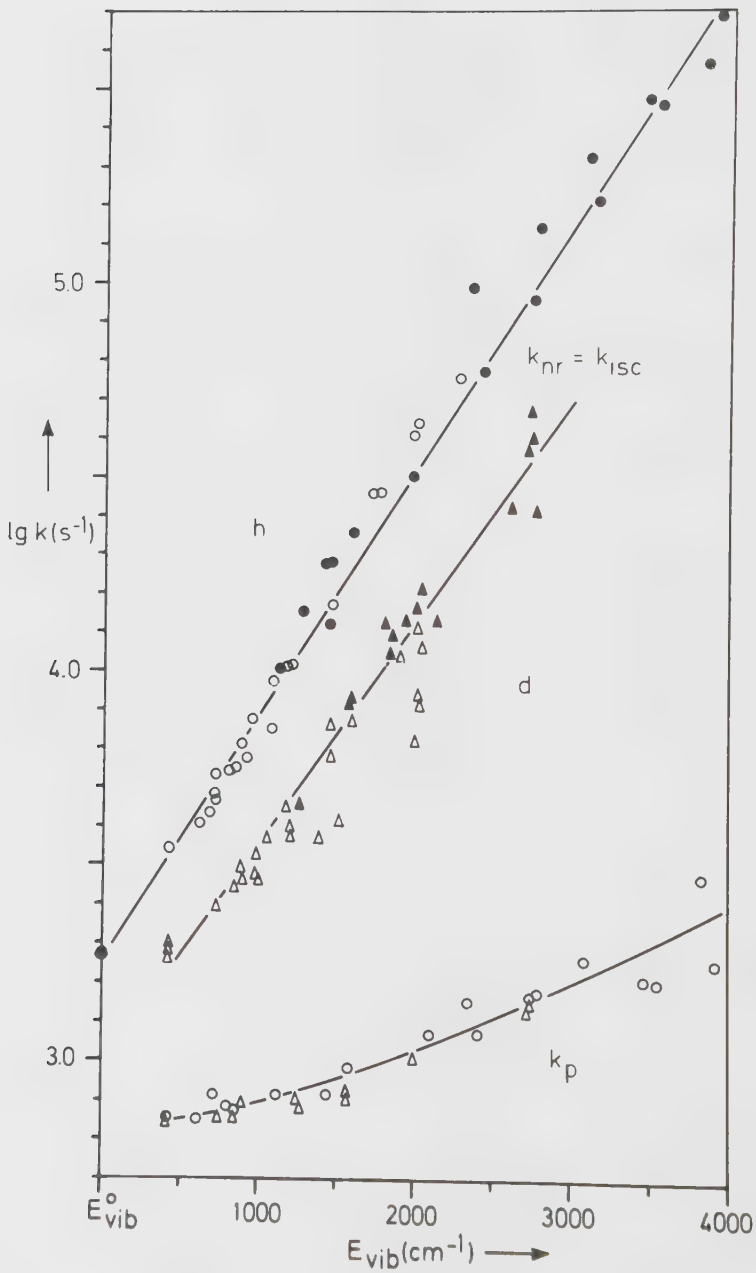


Abb. 12: Legende S.49

Abb. 12: T_1 -Zerfallskonstanten für den strahlungslosen ($k_{nr}=k_{ISC}$) und den strahlenden Übergang (k_p) von $HC\equiv C-CHO$ (h) und $HC\equiv C-CDO$ (d) nach CO_2 -Laseranregung bei 0.7 Torr Substanzdruck aufgetragen gegen den Schwingungsenergieinhalt E_{vib} der T_1 -Moleküle (E_{vib}^0 = Nullpunktschwingungsenergie). Die ausgefüllten Symbole bezeichnen k_{nr} -Werte aus dem ersten Teil der Zerfallskurven, die leeren Symbole solche aus dem Kurvenauslauf. Der Wert für $E_{vib}^0 \approx 0$ wurde bei 77 K gemessen [80].

vernachlässigbar werden. Der strahlungslose Zerfall ist demnach dominant unimolekularer Natur und entspricht dem $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang. Die Konstante $k_{nr}=k_{ISC}$ von Propinal nimmt zwischen $E_{vib}=0$ und 4000 cm^{-1} exponentiell von $1.9 \cdot 10^3\text{ s}^{-1}$ um den Faktor 300 auf $6 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ zu mit einer Steigung $d \log k (s^{-1}) / dE_{vib} = 6.3 \cdot 10^{-4} / \text{cm}^{-1}$. Das Deuteriumderivat zeigt von 400 bis 2800 cm^{-1} etwa die gleiche relative Abhängigkeit von der Schwingungsenergie (Steigung $5.6 \cdot 10^{-4} / \text{cm}^{-1}$) zerfällt jedoch ~ 2 mal langsamer. Diese Abhängigkeit $k_{ISC}(\Theta_v)$ bzw. $k_{ISC}(E_{vib})$ ist von Russegger und Huber [81] auf die besondere Rolle der asymmetrischen Deformationsschwingungen ν_{10} und ν_{11} zurückgeführt worden, welche als Promotor-Moden im T_1 -Zustand wie als Akzeptor-Moden im S_0 -Endzustand wirksam sind.

Während die hier vorgestellte CO_2 -Laseranregung von T_1 -Propinal zu einer Erhöhung der Emissionsamplitude und einer beträchtlichen Beschleunigung des Phosphoreszenzzerfalles führte, zeigt die nicht näher von uns untersuchte IR-Laseranregung von T_1 -Benzaldehyd eine Verlangsamung seines Emissionszerfalles [82]. Die Zerfallskinetik von T_1 -Benzaldehyd bei Raumtemperatur und Drucken im Torr-Bereich wird durch stoßkontrollierte Desaktivierung beherrscht [83]. Dadurch eröffnen sich Möglichkeiten, mit der gleichen Methode wie bei Propinal, Auskunft über Stoßprozesse zu erhalten, wie Schwingungsenergieübertragung, V-R,T-Relaxation und Phosphoreszenzlöschung sowie ihre Abhängigkeit vom Anregungszustand der Stoßpartner.

IV.3 PHOTOCHEMIE VON T_1 -PROPINAL

Die mit S_0 -Propinal sensibilisierte CO_2 -Laseranregung von T_1 -Propinal führt bereits unter milden Bedingungen zu CO und C_2H_2 [15,21], wenn CO_2 -laserinduzierte Reaktion ausgehend von S_0 -Propinal noch vernachlässigbar ist. Je nach CO_2 -Laserenergiefluß entstehen erhöhte Mengen an CO und C_2H_2 gegenüber alleiniger UV-Laseranregung ($S_1 \rightarrow S_0$) zur Triplett-erzeugung. Diese Zunahme wird durch die erhöhte Quantenausbeute für den strahlungslosen $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang (Abnahme der Phosphoreszenz) und die gesteigerte chemische Reaktivität der angeregten Moleküle verursacht. Da die mittlere Energie der T_1 -Moleküle durch die CO_2 -Laseranregung erhöht ist, wird der chemische Zerfall nach dem $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang beschleunigt und kann besser gegen desaktivierende Molekülstöße konkurrieren. Ferner ist theoretischen Berechnungen zufolge auch mit der Reaktion $HC \equiv C-CHO \rightarrow HC \equiv C-\dot{C}O + H^\bullet$ auf der Triplettpotentialfläche zu rechnen mit einer Energiebarriere von 37 kcal/mol bezogen auf das Triplettminimum [34] (Abb.22).

Für die quantitative Erfassung des CO_2 -laserchemischen Effektes bei der Anregung von T_1 -Propinal ist es notwendig, die Rolle der thermalisierten T_1 -Moleküle für die UV-Photochemie von Propinal zu kennen. Ist sie unbedeutend, dann entstammen die zusätzlich gebildeten Produktmengen ausschließlich der CO_2 -Laserchemie. Tragen die "kalten" T_1 -Moleküle aber zur Photochemie bei, dann stellt der CO_2 -Lasereffekt eine Veränderung des UV-photochemischen Reaktionsablaufs dar (Abb.13). Für die Beschreibung und Diskussion der UV-Photochemie von Propinal sei zunächst die UV-Photochemie des verwandten Butinals ($H_3C-C \equiv C-CHO$) vorgestellt [84]. Analog zu CO und C_2H_2 aus Propinal entstehen bei UV-Anregung in die $S_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$ -Bande von Butinal ab $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ S_1 -Überschußenergie CO und $H_3C-C \equiv CH$ und zugleich bricht bei dieser Energieschwelle die Phosphoreszenz zusammen. Der Zusammenbruch der Phosphoreszenz konnte mit der zunehmenden Konkurrenz des energieabhängigen $T_1 \rightarrow S_0$ -Überganges zur Badthermalisierung der T_1 -Moleküle nach dem $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang gedeutet werden. Die energiereichen

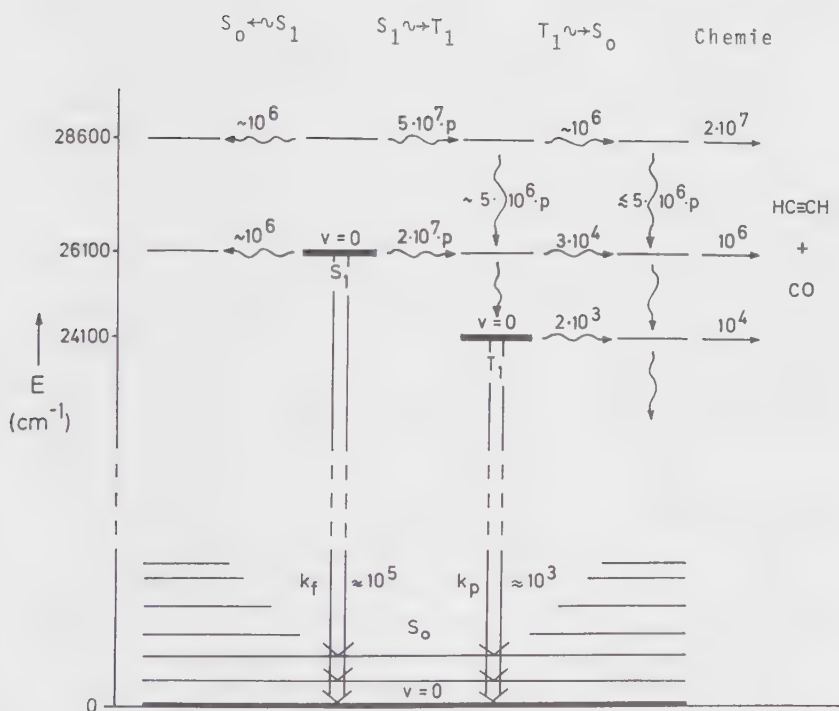


Abb. 13: Energieniveauschema mit Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und strahlungslose Zerfälle von S_1 - und T_1 - $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ sowie für den unimolekularen chemischen Zerfall von hochangeregtem S_0 - $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ (Alle Zahlenangaben in s^{-1} bei p in Torr). Die Daten sind übernommen von [97] ($S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$, Desaktivierung von T_1 bezüglich Schwingungsanregung), von Kap. IV.2 ($T_1 \rightarrow S_0$) und [34] (chemische Reaktion unter Berücksichtigung des Tunneleffektes). Für die Desaktivierung von hochangeregtem S_0 - $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ wurden als Schätzwerte (obere Grenze) die Zahlen der T_1 -Schwingungsdesaktivierung eingesetzt. Stoßinduzierte $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge sind hier vernachlässigt ($p < 1$ Torr).

S_0 -Moleküle nach dem hochenergetischen $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang können chemisch zu CO und $H_3C-C \equiv CH$ zerfallen oder durch Badmoleküle desaktiviert werden. Bei thermalisierten T_1 -Molekülen dominiert nach dem $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang die Stoß-desaktivierung. Die experimentellen Produktquantenausbeuten ließen sich anhand von RRKM-Rechnungen mit der Energieabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit rationalisieren. In Bezug auf den Zusammenbruch der Phosphoreszenz und das antizyklische Ansteigen der Photochemiequantenausbeute bei einer S_1 -Überschußenergieschwelle von $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ zeigen die UV-photochemischen Experimente von Propinal, die unter den gleichen Versuchsbedingungen wie für Butinal durchgeführt wurden [21], analoges Verhalten [21, 110]. Wesentliche Unterschiede bilden jedoch die Produktbildung bereits bei Anregungsenergien unterhalb der Schwelle und der Anstieg der Produktquantenausbeute auf ~ 1.8 . Eine Produktquantenausbeute nahe 2, bezogen auf die absorbierten UV-Photonen, wird auch bei der CO_2 -Laseranregung von T_1 -Propinal erreicht. Bei beiden Anregungsarten werden wie bei der CO_2 -Laserchemie im elektronischen Grundzustand CO und C_2H_2 als einzige, flüchtige Photoprodukte beobachtet. Mit zunehmendem Substanzdruck verringert sich bei der UV-Photochemie die Ausbeute an C_2H_2 gegenüber CO und Festkörperspuren an den Zellfenstern deuten auf Polymerisation. Offensichtlich treten beim photochemischen Zerfall von Propinal unter Reaktionsbedingungen mit Stößen zusätzlich zur Decarbonylierung weitere Reaktionen ein, möglicherweise unter Mitwirkung von Oberflächen. Andererseits muß auch unterhalb der Energieschwelle von 3000 cm^{-1} im S_1 -Zustand bereits eine Gasphasenreaktion ablaufen, wie die IR-Emission von heißem CO nach Anregung von 0.4-4 Torr Propinal bei 354.7 nm (2030 cm^{-1} S_1 -Überschußenergie) zeigt [85]. Die energetische Lage des T_1 -Schwingungsgrundzustandes (68.9 kcal/mol) relativ zur Energieschwelle für die Decarbonylierung ist jedoch bei der gegebenen Fehlergrenze für die Aktivierungsenergie (Kap. III.4) noch nicht eindeutig. In Anbetracht dieser Unsicherheiten wird die Deutung des chemischen Reaktionsverhaltens von Propinal nach kombinierter UV+IR-Laseranregung zurückgestellt.

V. EMISSION VON AUSGEWÄHLTEN S_1 -ZUSTÄNDEN

V.1 AUSGANGSPUNKT

Das Optimum an selektiver Molekülanregung und eine weitgehende experimentelle Verwirklichung von einem Ensemble angeregter, isoenergetischer Moleküle läßt sich mit einem schmalbandigen Laser in einem kollimierten Überschallstrahl erzielen. Bei der Erzeugung elektronisch angeregter Moleküle gelingt dort unter ausgewählten Bedingungen auch bei vielatomigen Molekülen die Besetzung eines individuellen Rotationszustandes in einem ausgewählten Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustandes. Dieser Anfangszustand kann sich bei Stoßfreiheit unbeeinflußt von anderen Atomen oder Molekülen zeitlich entwickeln und das angeregte Molekül wird die aufgenommene Energie (teilweise) emittieren oder intern auf andere Molekülfreiheitsgrade als die ursprünglich angeregten umverteilen und gegebenenfalls chemisch reagieren. Emittierende Moleküle geben mit dem ausgesandten Licht, seiner Zerfallskinetik und seiner spektralen Zusammensetzung, Auskunft über ihre intramolekularen Wechselwirkungen. Die experimentellen Voraussetzungen für die selektive Molekülanregung und die Beobachtung der Emission von isolierten Molekülen werden anhand wesentlicher Merkmale der von uns aufgebauten Molekülstrahlapparatur erläutert. Die Art und die Qualität der gewonnenen Information sowie ihre Aussagekraft bezüglich der Molekülstruktur und der Moleküldynamik werden mit Ergebnissen von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ und seinem in α -Stellung deuterierten Derivat veranschaulicht [86-92].

V.2 APPARATIVER AUFBAU

Die Anforderungen an eine Apparatur, mit der Molekülemission von einem einzelnen Rotationsschwingungsniveau in einem elektronisch angeregten Zustand unter stoßfreien Bedingungen beobachtet werden kann, sind in einem Blockschema (Abb.14) getrennt nach Anregungs- und Beobachtungsbedingungen zusammengefaßt.

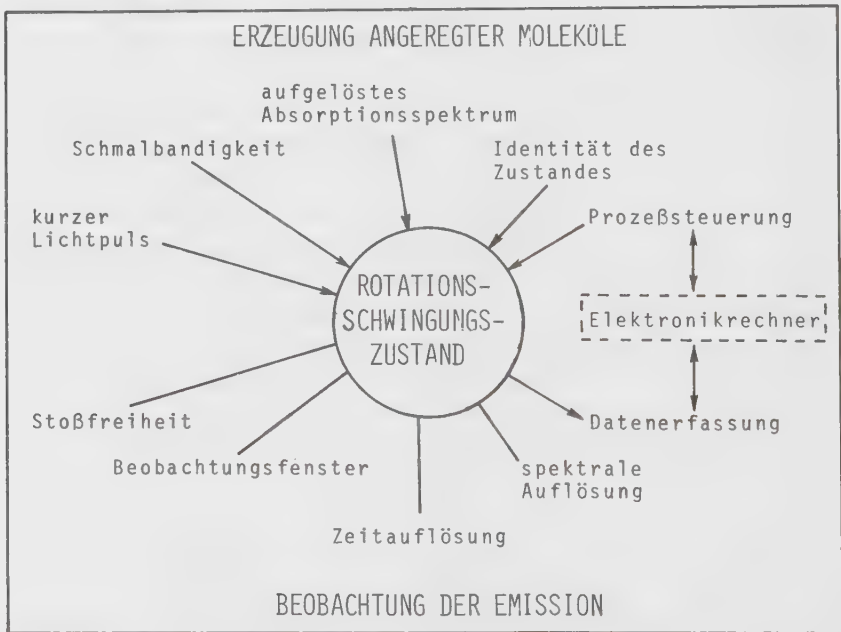


Abb. 14: Zusammenstellung experimenteller Voraussetzungen zur Erzeugung elektronisch angeregter Moleküle in einzelnen Rotations-Schwingungs-Zuständen und zur Beobachtung der zeitlichen und spektralen Struktur ihrer Emission unter stoßfreien Bedingungen

Laserpulse von $\leq 10^{-12}$ s Dauer sind technisch machbar [93] und für viele kinetische Messungen als nahezu deltaförmige Anregungspulse gut geeignet. Ihre spektrale Bandbreite ist aber durch die Heisenberg'sche Unschärferelation auf $> 5 \text{ cm}^{-1}$

begrenzt und somit größer als typische Abstände zwischen rovibronischen Übergängen vielatomiger Moleküle (Abb.16). Die hier verwendete Kombination von einem Excimer-Pumplaser und einem abstimmbaren Farbstofflaser erwies sich dagegen mit $\Delta\tilde{\nu}=0.05\text{ cm}^{-1}$ als ausreichend, um viele Rotationszustände von S_1 -Propinal selektiv anzuregen (Abb.17 und 20). Zugleich kann die Laserpulsdauer von $\sim 5\text{ ns}$ im Vergleich zu den gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten im μs -Bereich in guter Näherung als Deltapuls betrachtet werden. Erst bei den überlagerten Oszillationen in den Emissionszerfällen (quantum beats) können sich noch bestehende Unsicherheiten im spektralen und zeitlichen Profil des Farbstofflaserpulses nachteilig auswirken (vgl. Kap.V.5).

Bei Raumtemperatur ist die Überlagerung von rovibronischen Übergängen vielatomiger Moleküle praktisch unvermeidlich. Durch Abkühlen der Moleküle läßt sich aber die Anzahl vibronischer Banden und die spektrale Ausdehnung ihrer Rotationsstrukturen drastisch vermindern, weil die Besetzung der Schwingungs- und Rotationszustände im elektronischen Grundzustand auf die Zustände niedrigster Energie begrenzt wird. Abkühlung in der stationären Gasphase führt zu sehr geringen Molekülkonzentrationen, wogegen in einer schnellen, adiabatischen Expansion kalte Moleküle in relativ hoher Konzentration erzeugt werden können [94]. Die adiabatische Abkühlung ist maximal, wenn die Probemoleküle in großer Verdünnung (typischerweise 1:100) mit einem Trägergas geringer Wärmekapazität (Ar, Xe) gemischt werden. Durch die bei der Expansion teilweise eintretende Kondensation entstehen neben den ursprünglich im Gas vorhandenen Komponenten zusätzlich Dimere, Oligomere und Van-der-Waals-Moleküle gemischter Zusammensetzung. Daher muß die Identität der laserangeregten Spezies und ihr Anregungszustand von Fall zu Fall abgesichert werden. Für das von uns betrachtete Propinal gelingt beides anhand des Fluoreszenzanregungsspektrums mit seinen aufgelösten Rotationsstrukturen (Abb.17). Allerdings muß jeweils vor der Messung einer Emissionszerfallskinetik oder eines Emissionsspektrums ein Anregungs-

spektrum aufgenommen werden, weil die Absoluteinstellung der Laserwellenlänge und ihre Langzeitstabilität nicht ausreichen. Die Absoluteichung der Anregungsspektren wurde auf den genau bekannten O_0^0 -Bandenurprung [95] des $S_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$ -Überganges [96] in Propinal abgestützt [87].

Die beobachtete Emission soll ausschließlich vom laserangeregten S_1 -Rotationszustand stammen und die Besetzung anderer Molekülzustände durch intermolekulare Wechselwirkungen vermieden werden. Die Wechselwirkung zwischen S_1 - und S_0 -Propinal weist aber einen sehr großen Querschnitt $\sigma_{ISC}^{ci} = 600 \text{ Å}^2$ für den stoßinduzierten $S_1 \sim T_1$ -Übergang auf [97]. Für einzelne, im Strahlexperiment selektiv besetzte S_1 -Rotationszustände kann der σ -Wert noch größer sein als dieser Mittelwert von schätzungsweise 100 S_1 -Rotationszuständen, welche vom Anregungslaser in der stationären Gasphase bei Raumtemperatur besetzt worden sind. Auch die Wechselwirkung zwischen S_1 -Propinal und dem in hoher Konzentration vorhandenen Trägergas ist sehr effektiv ($\sigma_{ISC}^{ci} \sim 100 \text{ Å}^2$) [97]. Für Übergänge zwischen S_1 -Schwingungszuständen werden dagegen kleine Wirkungsquerschnitte angenommen [97]. Insgesamt vermitteln die Löschquerschnitte aus der Gasphase einen Eindruck von den Anforderungen an die Molekülstrahlapparatur bezüglich stoßfreier Meßbedingungen.

Die Emissionsspektren nach Laseranregung in ausgewählte S_1 -Schwingungszustände, welche im Überschallstrahl aufgenommen werden konnten, sind frei von Beiträgen aus dem S_1 -Schwingungsgrundzustand (Abb.18). Eine hochaufgelöste Aufnahme des 4_1^0 -Emissionsüberganges nach Anregung in den Q-Zweig der Unterbande $K'_a = 1 + K''_a = 0$ zeigt ferner nur die beiden, nach den Auswahlregeln erlaubten Unterbanden $K'_a = 1 + K''_a = 0$ und $K'_a = 1 + K''_a = 2$ (Abb.18). Emission erfolgt also lediglich aus den jeweils lasergepumpten S_1 -Zuständen und Relaxation in andere S_1 -Schwingungs- oder Rotationszustände (bezüglich K_a) wird nicht beobachtet. Kinetische Messungen erfassen im Gegensatz

zu den Emissionsspektren auch stoßinduzierte Übergänge zu nicht leuchtenden Molekülzuständen. Zur Prüfung auf Stoßfreiheit im Molekülstrahl wurde das Verhältnis x/d (x = Abstand von der Strahlquelle, d = Düsendurchmesser) des Beobachtungsfeldes variiert. Mit x/d verringert sich die Teilchendichte im Überschallstrahl etwa quadratisch, so daß die Stoßhäufigkeit stark mit x/d abnimmt. Für diese Prüfung wurden Emissionssignale mit großer Störempfindlichkeit ausgewählt, d.h. Zerfälle mit langer Lebenszeit, mit großen Wechselwirkungsquerschnitten [97], mit Oszillationen [98] oder mit benachbarten Rotationszuständen, die eine stark abweichende Zerfallsgeschwindigkeit aufweisen [99]. In keinem der untersuchten Fälle wurden jedoch Hinweise auf Stöße im Molekülstrahl gefunden.

Eine weitere, in den Veröffentlichungen [86,87] nur kurz behandelte Voraussetzung zur Messung unverfälschter Emissionszerfälle betrifft das von den leuchtenden Molekülen eingenommene Volumen und die Molekülbewegung während der Beobachtungszeit. Ein Molekülstrahlpuls entspricht bei einer freien Expansion einer Gaswolke mit einer in Flugrichtung gekrümmten Frontfläche, die während der Laserpulslänge von 5 ns praktisch am Ort stehen bleibt ($\Delta x < 0.01$ mm gegenüber ~ 2 mm Laserstrahldurchmesser). Der Laser kreuzt die Gaswolke nahe der Frontfläche (zeitlich nahe der Anstiegsflanke) und erzeugt ein kleines Paket leuchtender Moleküle (Abb.15(a)), dessen Umfang vom Laserstrahlquerschnitt, von der relativen Laserposition (x/d) und der Molekülverteilung in der Gaswolke abhängt, wobei hier nur solche Moleküle zählen, die bei der Laserwellenlänge resonant sind. Der Laser schneidet je nach Position q auf der Strahlachse verschiedene Ebenen $F(t)$, wobei $F(t)$ gerade diejenigen Moleküle enthält, die zum Zeitpunkt t die Molekülstrahlquelle gemeinsam verlassen haben. Da die Flächen $F(t)$ gekrümmt sind, durchfährt der Laserstrahl mit abnehmendem Winkel θ zur Hauptflugrichtung zeitlich gesehen die Anstiegsflanke des Molekülstrahlpulses. Daher befindet sich die Mehrzahl der

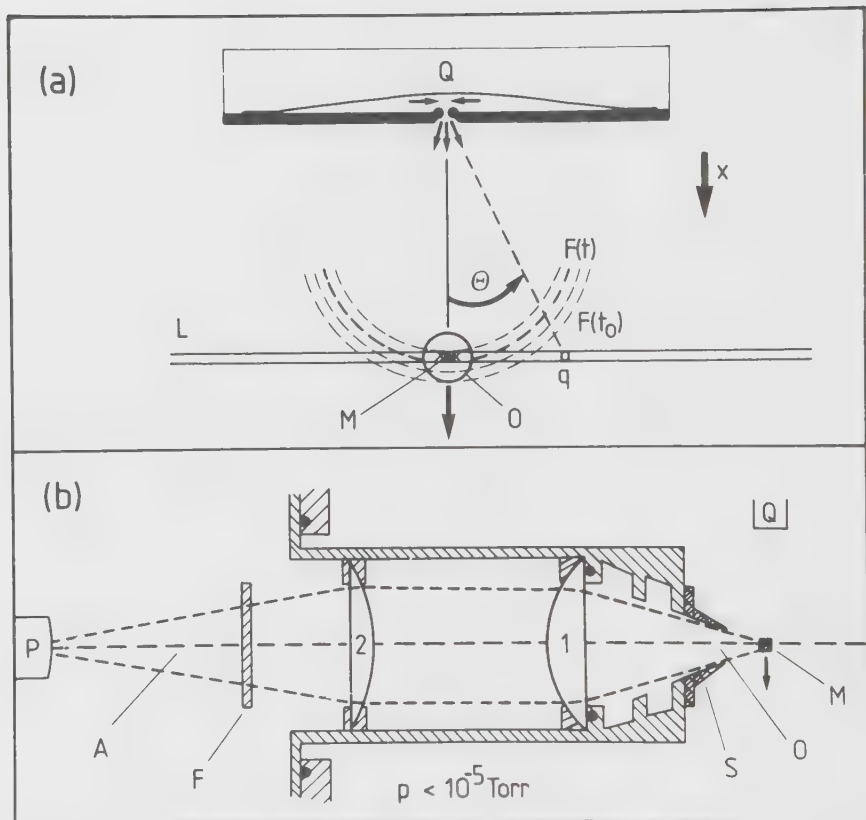


Abb. 15: Querschnitte durch die Molekülstrahlapparatur in den Ebenen, die (a) vom Laserstrahl L und der Düse der Molekülstrahlquelle Q und (b) von der Düse und der optischen Achse A des Detektorsystems gebildet werden. Die Moleküldichte an der Position q hängt vom Winkel Θ und der Zeit t ab. Moleküle, die zur selben Zeit t die Strahlquelle verlassen haben, befinden sich auf der gekrümmten Fläche F(t). Der Laserstrahl L erzeugt vor der Öffnung O des Detektorsystems ein Paket leuchtender Moleküle M, das durch die Linsen 1 und 2 auf dem Photovervielfacher P abgebildet wird. Das Emissionslicht passiert einen auswechselbaren Streulichtkegel S, die beiden Linsen und einen Kan-
tenfilter F zur Streulichtverminderung.

laserangeregten Moleküle im Strahlzentrum, das ohnehin die maximale Teilchendichte aufweist [94]. Das Beobachtungsfenster ist durch ein Linsensystem, verschiedene Streulichtblenden und die Photokathode des Photovervielfachers (Abb.15(b)) festgelegt. Die Objektlinse 1 mit großem Öffnungsverhältnis (1:1.4) erfaßt einen Teil des in ihrer Brennebene emittierten Lichts und bildet zusammen mit einer zweiten Linse (2) das leuchtende Molekülpaket auf der großflächigen Kathode des Photovervielfachers ab. Die Abbildungseigenschaften des optischen Systems wurden mit einer punktförmigen Lichtquelle und einer Mattscheibe in der Ebene der Photokathode bestimmt [91]. Ferner wurden bei kinetischen Messungen systematisch die lichte Weite der Detektoroptik mittels Blenden variiert sowie die Länge des Streulichtkegels (Abb.15(b)), die Abstände zwischen den Linsen 1 und 2 und der Photokathode, die Position des Lasers relativ zur optischen Achse des Detektorsystems und schließlich das Trägergas des Molekülstrahls und damit die Fluggeschwindigkeiten von 1600 (He), 600 (Ar) und 350 m/s (Xe). Aufgrund der dabei gesammelten Erfahrungen schließen wir auf eine effektive Ausdehnung des leuchtenden Molekülpakets in Laserstrahlrichtung von nur wenigen Millimetern. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß wir die Kinetik von Emissionszerfällen in einer freien Expansion ohne die technisch aufwendigere Kollimation des Überschallstrahles messen können. Die Bezeichnung "Strahl" wird daher in diesem Text auch auf die freie Expansion bezogen. Das Paket leuchtender Moleküle fliegt im ungünstigen Fall während der Beobachtungszeit aus dem Beobachtungsfenster hinaus [86] und die obere Grenze für Messungen von Emissionslebenszeiten mit unserer Anordnung liegt (ohne Streulichtkegel, exzentrische Lasereinstrahlung oberhalb optischer Achse) bei 20 μ s. Die untere Grenze ist derzeit durch die Laserpulslänge und die Zeitauflösung des Detektorsystems begrenzt (~ 10 ns). Alle kinetischen Messungen erfolgten mit dieser Anordnung, während für die Aufnahme von Emissionsspektren zwischen dem Filter und dem Photovervielfacher ein Monochromator eingebaut wurde (Abb.16, Kap.V.4).

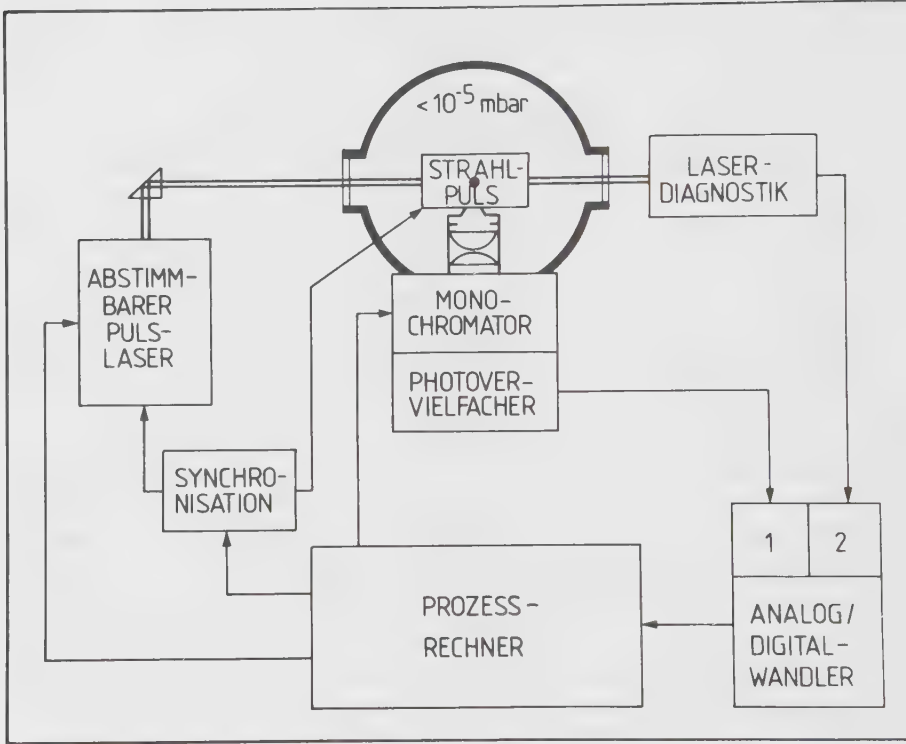


Abb. 16: Schema unserer Molekülstrahlapparatur zur Analyse der Emission elektronisch angeregter, isolierter Moleküle. Für kinetische Messungen der spektral integrierten Emission wird der Monochromator durch ein Streulichtfilter ersetzt.

Der gesamte Aufbau der Molekülstrahlapparatur ist zur Übersicht in einem Schema zusammengefaßt (Abb.16). Daraus wird die zentrale Stellung des Prozeßrechners für die Steuerung der Messungen und für die Datenerfassung und -auswertung ersichtlich. Vom Rechner werden mit Schrittmotoren die aufeinander abgestimmten Stellungen des Gitters und des Fabry-Perot-Etalons im Oszillator des Farbstofflasers geregelt und gegebenenfalls auch die passende Kippbewegung eines Kristalles zur Frequenzverdopplung. Auf die gleiche Art wird bei der Messung von Emissionsspektren die Gitterstellung des Monochromators verändert. Laseranregungsspektren und

Emissionsspektren werden punktweise aufgenommen und zu jeder Wellenlänge wird eine wählbare Anzahl von Meßzyklen durchgeführt. Je nach gewünschter Zeitauflösung für die Emissionszerfallskurven werden zwischen 256 und 2048 Meßpunkte pro Zerfall digitalisiert. Typische Meßbedingungen für die Spektrenaufnahme sind 256 Meßpunkte pro Zerfall und eine Laserpulsrate von 4 Hz. Für ein gut aufgelöstes Anregungsspektrum (Abb.17) sind etwa 3 Stunden und für ein Emissionsspektrum (Abb.18, oben) 10 Stunden Meßzeit charakteristisch. Veränderungen in der Laserleistung können über die Normierung der Emissionssignale kompensiert werden, während die spektralen Lasereigenschaften und (konstanten) Molekülstrahlbedingungen indirekt an der Qualität und Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Spektren erkennbar sind.

Abschließend zur Beschreibung der Molekülstrahlapparatur sei auf das geringe Alter von einigen, wesentlichen Bauteilen hingewiesen, welche technische Neuentwicklungen der letzten Jahre darstellen. Die Einführung der gepulsten Molekülstrahlquelle(1980), des Excimerlasers(1980), des schnellen zweikanaligen Analog/Digital-Wandlers(1981) und des Farbstofflasers(1981) liegen rund 5 Jahre oder weniger zurück und die von uns erworbenen Geräte gehören teilweise zu den "Null-Serien". Neben dem aufeinander abgestimmten Zusammenwirken der einzelnen Komponenten haben für die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse die umfangreichen Rechnerprogramme zur Prozeßsteuerung, Datenerfassung und -auswertung große Bedeutung. Der Prozeßrechner erleichtert die Aufnahme kleiner Meßsignale mit gutem Signal:Rausch-Verhältnis (Aufsummation und Störsignalsubtraktion) ohne Informationsverlust ebenso wie die Bewältigung der enormen Datenflut. Beispielsweise entspricht das Spektrum in Abb.20 1200 Emissionszerfällen à 256 Meßpunkten mit je 16 bit Auflösung, zusammen rund 0.6 Megabyte. Die in mehrerlei Beziehung erzielte Leistungsfähigkeit der Molekülstrahlapparatur wird am Beispiel des hier untersuchten Propinalmoleküls übersichtsmäßig dargestellt.

V.3 LASERANREGUNGSSPEKTREN VON PROPINAL

Die $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ -Anregungsspektren von Propinal im Überschall-molekülstrahl liefern Information über

- die Identität und den Anregungszustand der angeregten Moleküle,
- lokale Schwingungs- und Rotationstemperaturen,
- die Energie des elektronisch angeregten Zustandes,
- die Schwingungsstruktur von S_1 -Propinal,
- die Rotationsstruktur von S_1 -Schwingungszuständen,
- relative Emissionsquantenausbeuten von S_1 -Rotationszuständen und
- relative Übergangswahrscheinlichkeiten für einzelne (ro)vibronische Übergänge.

Die $S_1 \leftarrow S_0$ - Absorption von $26000\text{--}38000\text{ cm}^{-1}$ ($382\text{--}263\text{ nm}$) wurde in der stationären Gasphase bei Raumtemperatur bereits detailliert untersucht [96] und die Experimente im Molekülstrahl konnten zu einem großen Teil darauf abgestützt werden: Der genau bestimmte Bandenursprung des 0_0^0 -Überganges diente zur Absoluteichung der Laserwellenlänge und die Zuordnung der meisten vibronischen Banden ebenso wie die Rotationskonstanten für die Schwingungsgrundzustände von S_0 - und S_1 -Propinal waren bekannt [96]. Im Molekülstrahl wurden von uns die intensivsten vibronischen Übergänge bis 1300 cm^{-1} Überschußenergie im S_1 -Zustand anregungsspektroskopisch untersucht. Durch die mit der Abkühlung verbundenen Vereinfachungen des Anregungsspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur (vgl. z.B. [90]) konnten zusätzliche vibronische Banden entdeckt und die energetischen Lagen bekannter Banden und ihre Rotationsstrukturen genauer bestimmt werden [87], so daß für mehrere angeregte S_1 -Schwingungszustände nun Rotationskonstanten zur Verfügung stehen [91]. Mit diesen spektroskopischen Analysen war zugleich auch der angeregte Rotationsschwingungszustand von S_1 -Propinal identifiziert.

Die bei der Expansion des Gases aus der Molekülstrahlquelle in unmittelbarer Nähe der Düse stattfindende Abkühlung der Moleküle [94] führt zu einer neuen Geschwindigkeitsverteilung im Strahl und zu einer neuen Besetzung der Rotations- und der Schwingungszustände. Für einzelne Molekülfreiheitsgrade werden näherungsweise Boltzmann-Verteilungen angenommen und mit einer Translationstemperatur Θ_t , Rotationstemperatur Θ_r und Schwingungstemperatur Θ_v beschrieben, wobei $\Theta_v > \Theta_r > \Theta_t$. Der Θ_v -Wert läßt sich aus dem Fehlen von heißen vibronischen Banden im Anregungsspektrum abschätzen, die Größe von Θ_r durch Vergleiche zwischen der berechneten Rotationsstruktur vibronischer Absorptionsbanden und der gemessenen Struktur im Anregungsspektrum. In Anbetracht der erstaunlich guten Übereinstimmung zwischen der für einen asymmetrischen Rotator berechneten und der gemessenen Rotationsstruktur der O_0^0 -Bande von Propinal bis zu Einzelheiten im Flankenabfall der Q-Zweige [91] erscheint der so bestimmte Θ_r -Wert als zuverlässig.

Die relativ einfachen und übersichtlichen Rotationsstrukturen vibronischer Banden im Laseranregungsspektrum von kaltem Propinal sind in Abb.17 für die drei Bandentypen A, B und C veranschaulicht. Bei den Typen A und B ist mit dem elektronisch verbotenen, schwingungsinduzierten Übergang die Anregung einer asymmetrischen Schwingung (a'') im S_1 -Zustand verbunden. Der Vektor des Übergangsmomentes liegt in der Molekülebene parallel zu einer der beiden Hauptträgheitsachsen (a, b) oder in einer Zwischenposition und entsprechend ist die vibronische Bande vom A-Typ, B-Typ oder eine Überlagerung von A- und B-Typ-Komponenten. Die unterschiedlichen Auswahlregeln der A- und B-Typ-Übergänge [100] führen zu deutlich verschiedenen Bandenmustern. Beim A-Bandentyp sind die einzelnen Unterbanden ($K_a=0, 1, 2, \dots$) nur geringfügig gegeneinander versetzt, während die Unterbanden ($K_a' \leftarrow K_a''$: $0 \leftarrow 1, 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1$) im B-Bandentyp weiter auseinanderliegen und nur wenig überlappen. Am häufigsten und immer in reiner Form tritt jedoch der C-Bandentyp auf, zu dem der O_0^0 -Übergang und alle vibronischen Übergänge gehören, die mit der Anregung einer symmetrischen

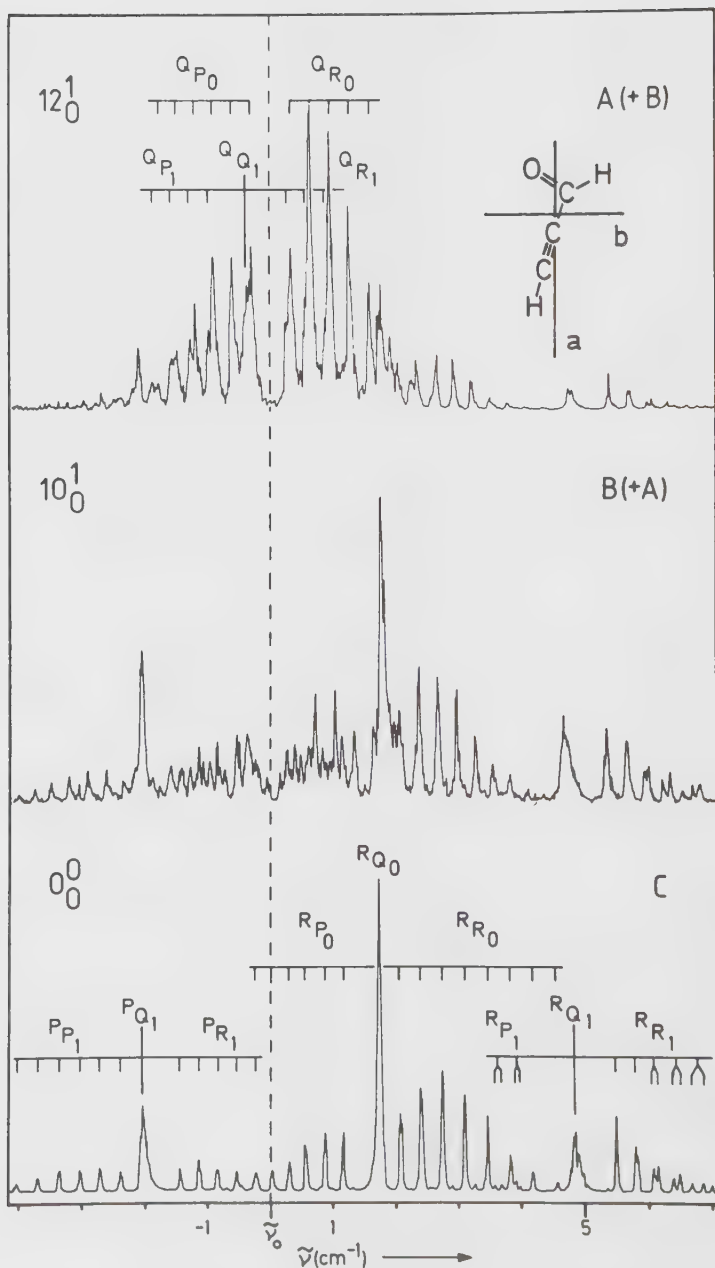


Abb. 17: Legende S. 65

Abb. 17: 12_0^1 - (oben), 10_0^1 - (Mitte) und 0_0^0 -Bande (unten) im S_1 - S_0 -Laseranregungsspektrum von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ mit aufgelösten Rotationsstrukturen vom A(+B)-, B(+A)- und C-Bandentyp. $\tilde{\nu}_0$ ist der Bandenursprung und für den A- und C-Bandentyp sind einzelne Unterbanden markiert (Bezeichnung für symmetrischen Rotator). Die unmittelbar ersichtliche K-Verdopplung in den R_{P_1} - und R_{R_1} -Zweigen der C-Typ-Bande ist angedeutet.

Schwingung (a') im S_1 -Zustand verknüpft sind. Bezüglich der Rotationsquantenzahl K_a gelten dieselben Auswahlregeln wie beim B-Bandentyp und beide Bandentypen zeigen ähnliche Rotationsstrukturen mit relativ gut getrennten Unterbanden. Alle hier beobachteten B-Typ-Banden enthalten jedoch A-Typ-Anteile. Die Zuordnung von einzelnen rovibronischen Übergängen und die Absicherung ihrer spektralen Reinheit können am besten im C-Bandentyp verwirklicht werden.

Bei den in **Abb.17** gezeigten Anregungsspektren ist auf der Ordinate das Zeitintegral $Q = \int I(t) dt$ der Emissionszerfallskurven aufgetragen. Die anfängliche Emissionsintensität I_0 an Stelle von Q liefert das gleiche Spektrum aber möglicherweise mit abweichenden relativen Intensitäten der rovibronischen Übergänge. Die Auftragung $I_0(\tilde{\nu})$ entspricht dem Absorptionsspektrum der Moleküle im Strahl, während $Q(\tilde{\nu})$ bei einer Zerfallskinetik 1.Ordnung das Produkt aus $I_0(\tilde{\nu})$ und der Emissionsquantenausbeute repräsentiert. Der Vergleich von $I_0(\tilde{\nu})$ und $Q(\tilde{\nu})$ gibt Auskunft über die Emissionsquantenausbeute des angeregten Rotationsniveaus relativ zu seinen Nachbarn. Aus dem Intensitätsmuster der rovibronischen Übergänge in der I_0 -Auftragung lassen sich mitunter Abweichungen vom "normalen" Absorptionsverhalten feststellen. Hierbei sind die berechneten Rotationsstrukturen der Absorptionsspektren hilfreich, deren Tauglichkeit für vibronische Übergänge mit regelmäßiger Rotationsstruktur an Beispielen belegt ist [91]. Mögliche Ursachen für Unregelmäßigkeiten in der Emissionsquantenausbeute und im Absorptionsverhalten werden im Zusammenhang mit der Zerfallskinetik erläutert (Kap.V.5).

V.4 EMISSIONSSPEKTREN VON S_1 -PROPINAL

Im Überschallstrahl gelang uns die Erzeugung phosphoreszenzfreier Fluoreszenzspektren aus dem S_1 -Schwingungsgrundzustand und aus schwingungsangeregten S_1 -Zuständen. Da ein beträchtlicher Teil des Emissionslichts am Eintrittsspalt und im Monochromator verlorengeht, wurde gegenüber den Anregungsspektren die Abkühlung bei der Expansion vermindert. Dies erhöht die Emissionsintensität vermutlich durch Unterdrückung von Komplexbildung und Oligomerisation und dadurch, daß der Laser in eine Vielzahl rovibronischer Übergänge einstrahlt (Q-Zweig). Die spektrale Auflösung der Emissionsspektren ist gegenwärtig durch die lange Meßzeit für ein gutes Signal:Rausch-Verhältnis begrenzt. Beispielsweise beansprucht der kleine, hochaufgelöste Ausschnitt über 52.5 cm^{-1} im 0^0 -Emissionsspektrum [95] (Abb.18) 7.5 Stunden Meßzeit im Vergleich zu 12 Stunden für das weniger aufgelöste 0^0 -Übersichtsspektrum über 7200 cm^{-1} (Abb.18).

Den Emissionsspektren nach Anregung in 10 verschiedene vibronische Banden, entsprechend einer S_1 -Überschußenergie bis zu 1300 cm^{-1} , sind ausgeprägte Schwingungsstrukturen mit dominanten Progressionen der CO-Streckschwingung gemeinsam, in deren Zwischenräume sich Muster von Übergängen mit niederfrequenten S_0 -Schwingungen wiederholen. Ihre Zuordnung gelang mit Hilfe der bekannten Anregungsenergie und S_0 -Schwingungsfrequenzen [91]. Das 10^1 -Emissionsspektrum ist frei von 0^0 -Fluoreszenz und enthält im Gegensatz zum 0^0 -Spektrum drei Progressionen der CO-Streckschwingung (Abb.18). Die intensivste Progression geht vom elektronisch erlaubten 10^1_1 -Übergang aus und die beiden anderen Progressionen mit schwingungsinduzierten Übergängen haben ihren Ursprung im Anregungsübergang 10^1_0 bzw. in 10^1_2 . Aus dem Intensitätsvergleich von erlaubten und schwingungsinduzierten Übergängen läßt sich ein Beitrag der Schwingungskopplung von etwa 30% am gesamten $S_1(10^1) \rightarrow S_0$ -Übergang abschätzen [91]. Die relative Größe von Franck-Condon-Faktoren für die einzelnen Übergänge innerhalb eines Emissionsspektrums ist bereits jetzt

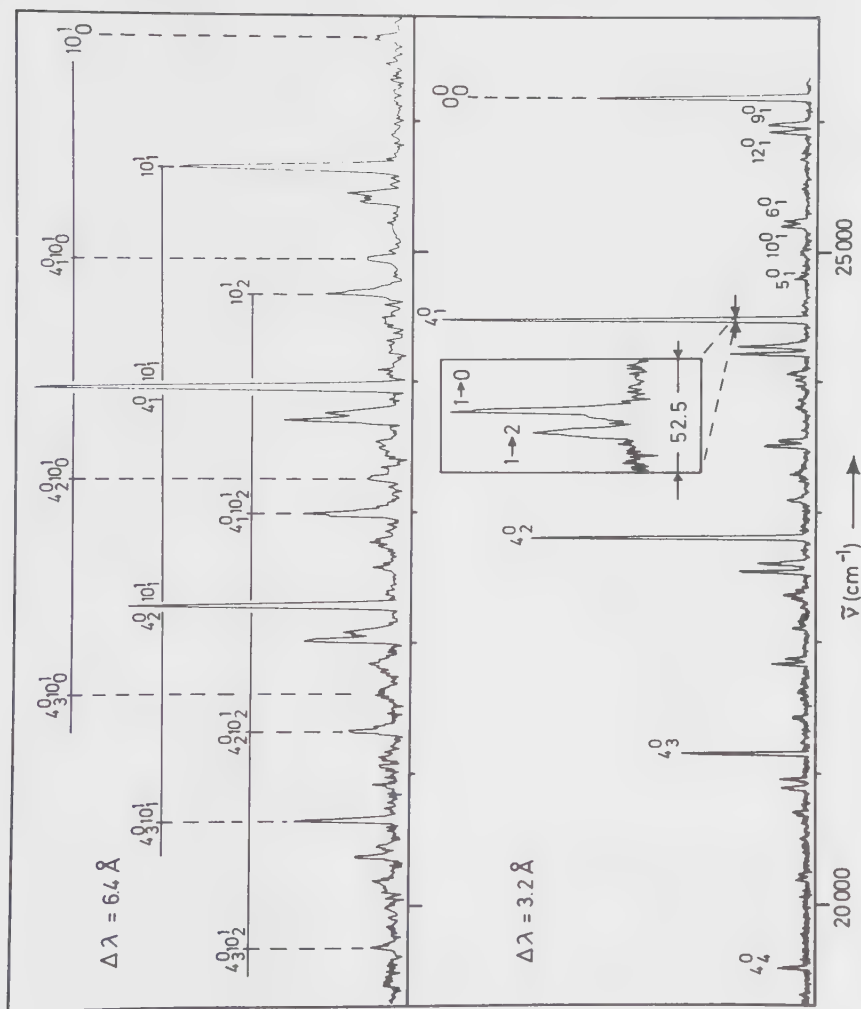


Abb. 18: Emissionsspektren von S_1 -HC≡C-CHO nach Anregung in den 10_0^1 -Übergang (oben) und den 0_0^0 -Übergang. Der hochauflöste Ausschnitt des 4_1^0 -Überganges ($\Delta\lambda = 0.32 \text{ \AA}$) zeigt die weitgehend getrennten Unterbanden $1 \rightarrow 2$ und $1 \rightarrow 0$ ($K_a' \rightarrow K_a''$). Alle Spektren sind unkorrigiert bezüglich der spektralen Detektorempfindlichkeit.

erkennbar, aber genaue Zahlen werden nach der Normierung der Spektren verfügbar. Für einen direkten Vergleich der Franck-Condon-Faktoren von Übergängen in verschiedenen Emissionsspektren fehlen jedoch gemeinsame vibronische Übergänge und die gemessene Absolutintensität eines Emissionsüberganges hängt auch von der unbekannten Absorption ab, über die das Laseranregungsspektrum in der I_0 -Auftragung näherungsweise Auskunft gibt. Neben Franck-Condon-Faktoren liefern die bisher aufgenommenen Emissionsspektren die Position von S_0 -Schwingungszuständen bis zu einer Anregungsenergie von 8500 cm^{-1} und geben damit Auskunft über die Form der S_0 -Potentialfläche.

V.5 ZERFALLSKINETIK VON S_1 -PROPINAL

Der Emissionszerfall eines angeregten Moleküls kann in unserer Molekülstrahlapparatur innerhalb von zeitlichen Grenzbedingungen (Kap.V.2) quantitativ erfaßt werden und läßt sich im einfachsten Fall mit einer Kinetik 1.Ordnung durch eine Zerfallsgeschwindigkeitskonstante k_m beschreiben. Diese Beschreibung wurde in Anbetracht der Datenflut von 500 untersuchten S_1 -Propinalzerfällen aus etwa 300 Rotationsschwingungszuständen zunächst auf alle Zerfallskurven angewendet, auch auf solche mit oszillierendem Verhalten (Abb.20). Nach dem ersten Überblick erfolgte eine Verbesserung der Datenanalyse für die in einer Reihe von Zerfällen beobachteten Oszillationen (quantum beats). Mittels Fourieranalyse wurden die Frequenzen, Amplituden und Abklingzeiten der Modulationen ermittelt [89,91]. Eine weitere Verbesserung betrifft 8 vibronische Übergänge von $HC\equiv C-CHO$ und drei von $HC\equiv C-CDO$, alle vom C-Bandentyp. Die dort gemessenen Zerfälle wurden ihren angeregten Rotationszuständen zugeordnet und die spektrale Reinheit der rovibronischen Anregung zumeist dadurch überprüft, daß zwei verschiedene Anregungswege zu demselben S_1 -Zustand genutzt wurden [87]. Auswertung und Deutung der experimentellen Ergebnisse erfordern nunmehr ein verfeinertes Bild von den spektralen und zeitlichen Eigenschaften des Laserpulses und von der Struktur der angeregten Molekülzustände.

Beim Farbstofflaser ist die spektrale Bandbreite, wie sie in den Laseranregungsspektren ersichtlich wird, durch die optischen Bauelemente im Oszillator (Gitter, Etalon) und die Verstärkung des Farbstoffes festgelegt und beträgt ~ 1.5 GHz. In dieser Bandbreite befinden sich mehrere Resonatormoden des Oszillators, deren Kohärenzbandbreite durch die Heisenberg'sche Unschärferelation gegeben ist und für die angewendeten Laserpulse von ~ 5 ns Dauer etwa 200 MHz beträgt [91]. Beim Anschwingen des Lasers bilden sich räumlich und zeitlich unkorreliert mehrere solcher Resonatormoden aus und jede Mode führt am Laserausgang zu einer Folge von Lichtpulsen im zeitlichen Abstand der Durchlaufzeit des Lichts

durch den Resonator (Hin- und Rücklauf). Der mit der Laserdiagnostik erfaßte Laserpuls entspricht einer Überlagerung von solchen Pulszügen verschiedener Oszillatormoden. Die Anzahl der zu einem Laserpuls beitragenden Lasermoden, ihre genaue Wellenlänge und ihr Energieinhalt werden bei der jetzigen Laserdiagnostik nicht erfaßt. Für die Summe der Laserpulse, die für jede Messung einer qualitativ guten Emissionszerfallskurve notwendig sind, wird angenommen, daß das durch die optischen Bauteile des Laseroszillators gebildete spektrale Profil und die zeitliche Pulsform von den vielen, voneinander unabhängigen Pulsfolgen bezüglich Laserwellenlänge und Laserintensität gleichmäßig ausgefüllt werden. Ein einzelnes Molekül im Überschallstrahl tritt mit der Pulsfolge einer Oszillatormode in Wechselwirkung und übernimmt Anregungsenergie, die mit einer Unschärfe entsprechend der Kohärenzbreite behaftet ist, bei vernachlässigbarer Energieunschärfe vom langlebigen Ausgangsniveau im elektronischen Grundzustand. Liegen innerhalb der Energieunschärfe mehrere angeregte Molekülzustände, so können diese kohärent angeregt werden. In welchem Umfang ein energetisch möglicher Übergang vom Grundzustand in einen angeregten Molekülzustand vom Laser gepumpt wird, hängt von der Oszillatorstärke ab.

Zur Erklärung der bisher besprochenen, spektroskopischen Befunde reichte die Vorstellung von einem stationären, ungestörten Rotationsschwingungszustand in einem elektronischen Zustand mit reinem Spincharakter aus. Angeregte Molekülzustände haben aber wegen ihrer strahlenden und strahlungslosen Desaktivierungsprozesse eine begrenzte Lebensdauer, die sich in der homogenen Linienbreite (Energieunschärfe) bemerkbar macht. Zusätzlich ist die Wechselwirkung auch zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität zu berücksichtigen. Für die Beschreibung angeregter Molekülzustände und ihrer Zerfallskinetik werden in dem hier verwendeten, erweiterten Modell [101] als Basiszustände quasi-stationäre S_1 - und T_1 -Rotationszustände 0.Ordnung verwendet. Aus diesen erhält man bei Anwendung des effektiven Hamiltonoperators H_{eff} mit den Kopplungstermen für S_1 - T_1 -Wechselwirkung und Diagonalisieren der zugehörigen Matrix die

komplexen Eigenwerte $E_i = \epsilon_i - i\gamma_i/2$ mit den Energien ϵ_i und den Linienbreiten γ_i sowie die Moleküleigenzustände ψ_i . Auf diese Weise ist das Energieniveauschema (ϵ_i) und das dynamische Verhalten (γ_i) der angeregten Molekülzustände (ψ_i) erfaßt und ein charakteristischer Kopplungsfall von S_1 - und T_1 -Zuständen und von Laseranregungsbedingungen für Propinal ist in Abb.19 veranschaulicht. Im hier betrachteten Bereich niedriger S_1 -Überschußenergie fällt jeweils nur ein S_1 -Zustand 0.Ordnung in den Anregungsbereich des Lasers⁺), so daß für ψ_i die Linearkombination $|\psi_i\rangle = c_{si}|S_1^0\rangle + \sum_{\ell} c_{\ell i}|T_{1\ell}^0\rangle$ angesetzt werden kann. Bei geringer S_1 - T_1 -Kopplung weist von den betrachteten Molekülzuständen ein Zustand (ψ_s) dominanten S_1 -Charakter auf, während die anderen als gestörte T_1 -Zustände anzusehen sind. Wird vom Laser nur ein einzelner Moleküleigenzustand ψ_i angeregt, so gilt für seine Fluoreszenzintensität die Proportionalität:

$$I_f(t) \propto |c_{si}|^4 e^{-\gamma_i t/\hbar} \quad (11)$$

Die Fluoreszenzamplitude ist proportional zur 4.Potenz des Koeffizienten c_{si} , da der S_1 -Anteil des angeregten Zustandes sowohl bei der Laserabsorption wie bei der Emission von Bedeutung ist, und das exponentielle Abklingen der Fluoreszenz erfolgt gemäß der Linienbreite γ_i . Werden bei der Laseranregung jedoch mehrere Moleküleigenzustände erfaßt, so erfolgt die Besetzung der einzelnen Molekülzustände entsprechend ihrem Anteil an S_1 -Charakter und ihrer energetischen Lage innerhalb der spektralen Laserenergieverteilung (Abb.19). Der durch die kohärente Laseranregung erzeugte Anfangszustand ist dann eine Linearkombination von Moleküleigenfunktionen und für seine Fluoreszenzintensität gilt:

$$I_f(t) \propto \sum_i |c_{si}|^4 e^{-\gamma_i t/\hbar} + 2 \sum_{i>j} |c_{si}|^2 |c_{sj}|^2 \cos\left\{\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{\hbar} t\right\} e^{-\left\{\frac{\gamma_i + \gamma_j}{2\hbar} t\right\}} \quad (12)$$

⁺) Die gleichzeitige Besetzung mehrerer S_1 -Rotationszustände bei Einstrahlung in überlagerte rovibronische Übergänge ist eine inkohärente Anregung von Molekülen in verschiedenen Rotationszuständen des elektronischen Grundzustandes.

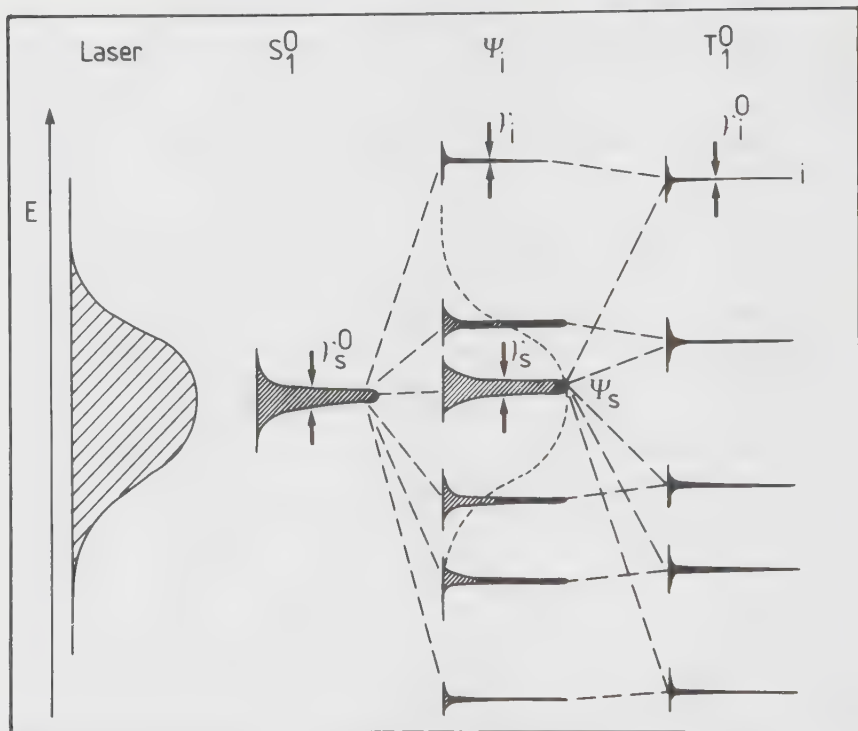


Abb. 19: Qualitatives Wechselwirkungsschema für die Kopplung von quasi-stationären S_1 - und T_1 -Zuständen 0. Ordnung zu Moleküleigenzuständen Ψ_1 und für die kohärente Laseranregung von mehreren Eigenzuständen. Links ist das durch die Kohärenzbreite einer Lasermode erzeugte Anregungsprofil skizziert.

Pro Moleküleigenfunktion entsteht wie zuvor ein exponentieller Fluoreszenzzerfall und zusätzlich treten Interferenzen auf (2. Summand), die zu gedämpften Oszillationen führen (quantum beats). Die Frequenzen dieser Oszillationen entsprechen den Energiedifferenzen $\Delta\epsilon$ zwischen den kohärent angeregten Moleküleigenzuständen und ihre Amplituden enthalten die Koeffizienten für die S_1 -Anteile in den Moleküleigenzuständen Ψ_1 , liefern also ein Maß für die S_1 - T_1 -Kopplungsstärke.

Die Auswertung experimenteller Fluoreszenzzerfälle mit Oszillationen (vgl. Abb.20) mittels Fourieranalyse liefert Modulationsfrequenzen und -amplituden sowie Linienbreiten der S_1 - und T_1 -Zustände. Unter den gegebenen Bedingungen können Frequenzen auf 100 kHz oder Energieunterschiede auf 10^{-6} cm^{-1} genau bestimmt werden. Das spektrale Fenster für diese hochauflösende Spektroskopie (quantum beat spectroscopy) [89,91] liegt beim angeregten S_1 -Rotationszustand und seine Breite ist die Kohärenzbreite des Anregungslasers. Die Wechselwirkungen zwischen dem S_1^0 -Zustand und T_1^0 -Zuständen innerhalb der Kohärenzbreite (in Abb.19 unmittelbare Nachbarn von S_1^0) führen zu Oszillationen. Die Kopplung zwischen S_1^0 - und entfernteren T_1^0 -Zuständen ist in der Linienbreite (γ_i) und/oder den Emissionsamplituden (c_{si}) indirekt berücksichtigt. Die in einer Reihe von S_1 -Zerfällen gefundenen Oszillationen haben Frequenzen von 1-40 MHz, entsprechend energetischen Abständen von 10^{-5} - 10^{-3} cm^{-1} zwischen den Moleküleigenzuständen. Die aus den Modulationsfrequenzen und -amplituden abgeschätzten unteren Grenzen für die S_1 - T_1 -Kopplungsmatrixelemente liegen zwischen 0.1 und 10 MHz [89,91]. Detailliertere Information über die S_1 - T_1 -Wechselwirkungen und über die an das S_1 -Niveau angekoppelten T_1 -Zustände wurde in den neuesten Untersuchungen zur Magnetfeldabhängigkeit der Modulationsfrequenzen und -amplituden gewonnen, welche mit der Zeeman-Aufspaltung der T_1 -Zustände gedeutet wird [92].

Die wesentlichen Merkmale der Zerfallskinetik von S_1 -Propinal lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die S_1 -Zustände von $\text{HC}\equiv\text{C-CDO}$ mit niedriger Überschußenergie zeigen exponentielle Fluoreszenzzerfälle mit Geschwindigkeitskonstanten $k_m \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ und ihre Desaktivierung erfolgt überwiegend durch spontane Emission mit der Zerfallskonstanten $k_f = 0.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ $\sim k_m$ [87]. Der mit dem Farbstofflaser angeregte Zustand entspricht weitgehend einem S_1 -Zustand 0.Ordnung. Der Beitrag aus strahlungslosen Zerfallsprozessen zur gemessenen Konstanten k_m beläuft sich für den S_1 -Schwingungsgrundzustand auf $\sim 20\%$ und entsteht durch schwache Kopplung von S_1 an das Quasikontinuum isoenergetischer S_0 -Zustände (interne Konversion, IC). Mit zunehmender S_1 -Überschußenergie tritt eine

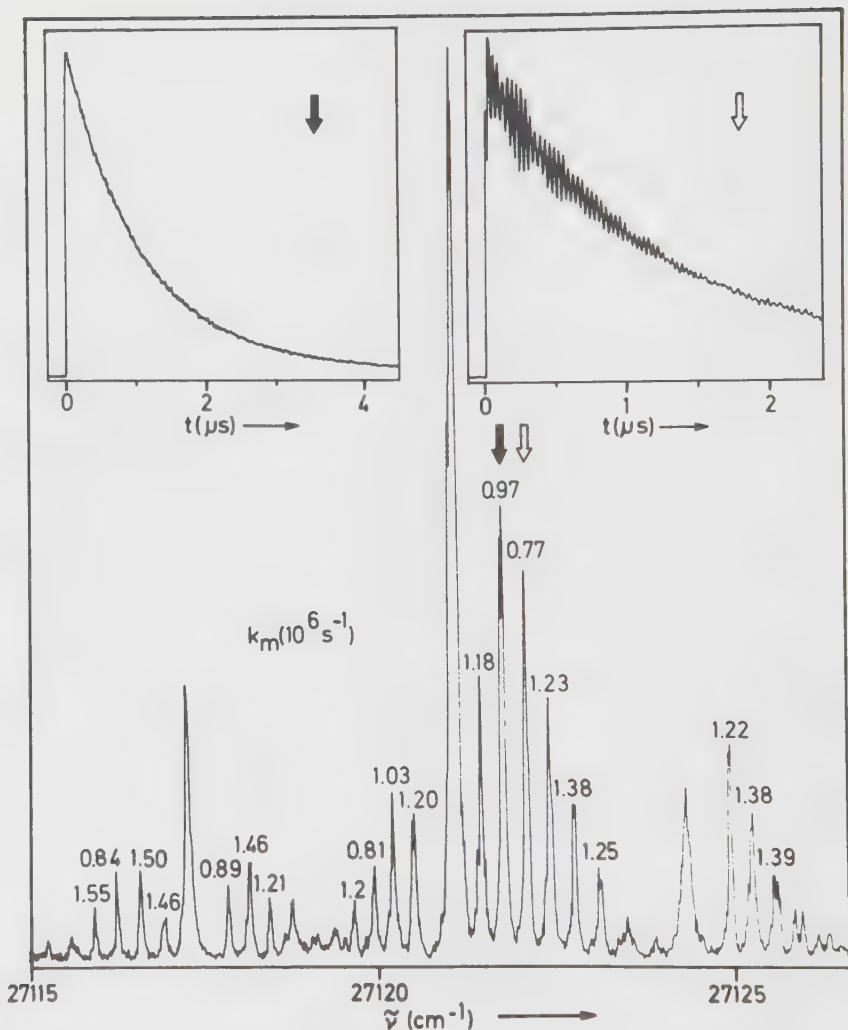


Abb. 20: Rotationsstruktur der 6_0^1 -Bande im Fluoreszenzanregungsspektrum von kaltem $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ ($\Theta_r \approx 3 \text{ K}$) zusammen mit den Zerfallskonstanten k_m nach Anregung in einzelne rovibronische Übergänge und mit zwei Emissionszerfällen, deren optische Übergänge mit Pfeilen markiert sind. Links ein glatter Exponentialzerfall eines "ungestörten" S_1 -Zustands, rechts ein Zerfall mit Oszillationen (s.Text).

Zerfallsbeschleunigung ein und bei 1300 cm^{-1} erreicht k_m einen rund zweimal größeren Wert als bei der 0_0^0 -Anregung (Abb.21). Diesem allgemeinen Trend ist eine Streuung über die einzelnen Schwingungszustände überlagert, wobei die Veränderung der Werte $k_m = k_f + k_{IC}$ sich aus schwingungsabhängigen Beiträgen von k_f und k_{IC} zusammensetzt, ohne daß eine ausgeprägte Schwingungsmodenabhängigkeit zutage tritt. Geringe S_1 - T_1 -Kopplung wird für ein Rotationsniveau des 4_1^1 -Schwingungszustandes durch eine schwach ausgeprägte Modulation seines Emissionszerfalles mit drei Frequenzen belegt. Im Vergleich zur Deuteriumverbindung zerfällt S_1 - $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ bei gleichem k_f -Wert 10 mal schneller bedingt durch interne Konversion. Ebenfalls vorhandene S_1 - T_1 -Kopplung ist durch eine Reihe von oszillierenden Emissionszerfällen dokumentiert, stellt aber keinen dissipativen Desaktivierungskanal dar. Auffallend ist die Abhängigkeit der k_m -Werte von der Anregung der ν_{10} -Schwingung, der asymmetrischen $\text{CH}(\text{Ald})$ -Deformation. Anregung in die 10_0^1 -, $9_0^1 10_0^1$ - und 10_0^2 -Banden führt zu 2-3 mal schnelleren Fluoreszenzzerfällen als bei fast allen übrigen Schwingungszuständen (Abb.21). Diese Beschleunigung bei Anregung der Fundamentalschwingung, einer Kombinationsschwingung mit ν_{10} und des Obertones entspricht der großen Bedeutung dieser Mode als Promotor für die interne Konversion. Die Zunahme von k_f durch ν_{10} -schwingungsinduzierte $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge ist dagegen wegen des kleinen Beitrags von k_f zum gemessenen k_m -Wert für die modenabhängige Zerfallsbeschleunigung unbedeutend [87,91].

Zu jedem S_1 -Schwingungsniveau von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CDO}$ gehört ein Satz von k_m -Werten, der die Variation der Zerfallsgeschwindigkeiten über die Rotationszustände erfaßt (Abb.20 und 21). Die Rotationsabhängigkeit von k_m liegt für einige Schwingungszustände innerhalb der experimentellen Unsicherheit, bei anderen ist der größte gemessene Wert doppelt so groß wie der kleinste. Für ausgewählte S_1 -Schwingungszustände von Propinal und Propinal- d_1 vom C-Bandentyp haben wir die Zerfallskonstanten von zugeordneten Rotationszuständen auf mögliche systematische Abhängigkeiten von den Rotationsquantenzahlen oder von der Rotationsenergie untersucht. Eine

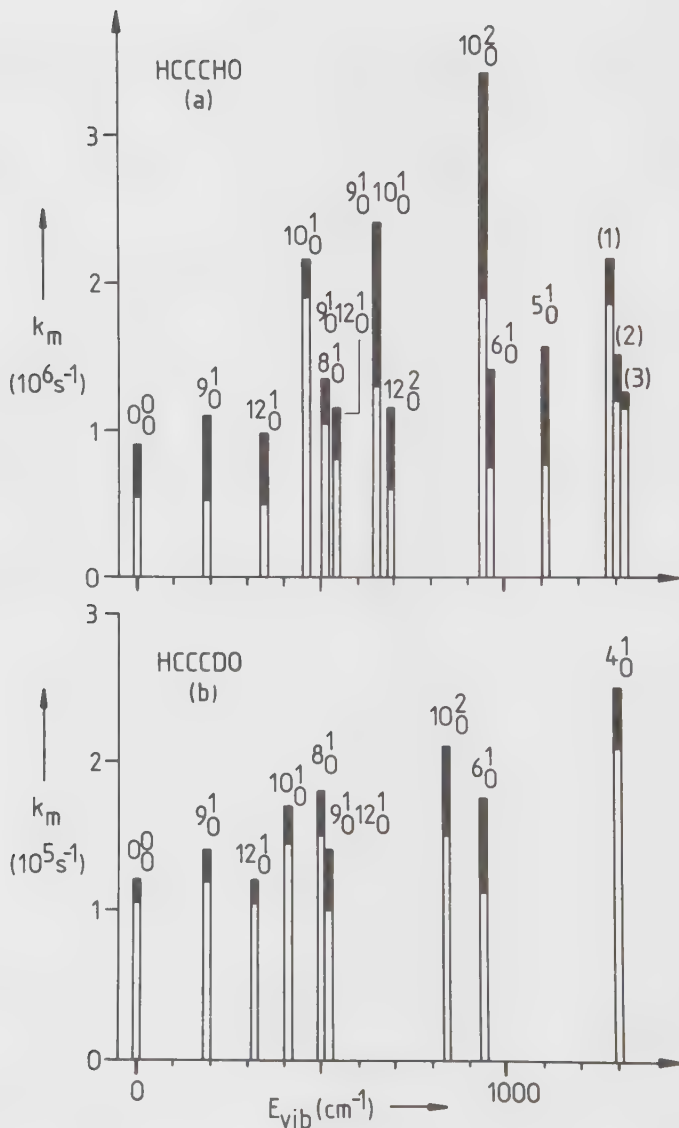


Abb. 21: Zerfallskonstanten 1. Ordnung k_m für S_1 -Schwingungszustände von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ (a) und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CDO}$ (b). Die ausgefüllten Balken zeigen die Variation der k_m -Werte über die Rotationszustände an (bei den sehr schwachen Banden 8^1_0 , $9^1_{12} 1^1_0$ und 10^2_0 in $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CDO}$ nur für die intensivsten rovibronischen Übergänge).

einfache und für mehrere Schwingungszustände gültige Systematik wurde nicht entdeckt und selbst innerhalb von einem Schwingungsniveau treten Regelmäßigkeiten eher ausnahmsweise auf. Zwei Beispiele sollen mögliche Ursachen hierfür verdeutlichen: Im S_1 -Schwingungsgrundzustand von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ zeigen zwei Rotationszustände deutlich langsamere Emissionszerfälle als die andern. Von den zugehörigen rovibronischen Übergängen weist der Übergang ${}^P P_1(3)$ zum angeregten Zustand $J', K'=2,0$ (Notation für symmetrischen Rotator) im Laseranregungsspektrum bei Auftragung der Emissionsamplitude I_0 eine signifikant kleinere Intensität auf als die der Nachbarübergänge. Andererseits liegt seine Intensität bei Auftragung der Emissionsquantenausbeute in der erwarteten Größenordnung und im Emissionszerfall sind keine Oszillationen sichtbar. Dieses Verhalten ist mit einer starken S_1 - T_1 -Kopplung über einen energetischen Abstand größer als die Kohärenzbreite des Anregungslasers vereinbar. Der relativ große Anteil an T_1 -Charakter im angeregten Molekülzustand vermindert die Intensität des strahlenden Überganges bei der Anregung vom S_0 -Zustand und bei der Emission. Ebenso wird auch der strahlungslose Zerfallsprozeß gebremst und daher bleibt die Emissionsquantenausbeute (etwa) konstant. Im 10^2 -Schwingungszustand von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ weist - umgekehrt zum obigen Fall - der P-Zweig der Unterbande $K'=0+K''=1$ bei Auftragung der Emissionsamplitude I_0 die erwarteten Intensitätsverhältnisse auf, bei Auftragung der Emissionsquantenausbeute zeigt aber der ${}^P P_1(4)$ -Übergang zum Niveau $J', K'=0,3$ einen deutlichen Intensitätseinbruch. Relativ zu seinen Nachbarn erfährt dieser Rotationszustand verstärkt interne Konversion. Welche Effekte, zusätzlich zu den hier angeführten, insgesamt zu der beobachteten Rotationsabhängigkeit der S_1 -Zerfälle von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CDO}$ führen und wie stark sie im einzelnen die Zerfallskinetik beeinflussen, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

VI. VERGLEICHENDE DISKUSSION

Die hier beschriebenen Laserexperimente mit vielatomigen Molekülen lassen sich im Hinblick auf die Selektivität der Molekülanregung in Versuche mit der stationären Gasphase und in solche mit dem Molekülstrahl einteilen. Im Überschallstrahl bei tiefer Temperatur und Stoßfreiheit ist einzig die Wechselwirkung zwischen dem Laserlicht und den Molekülen für ihre Anregung entscheidend. In der stationären Gasphase kommt der (gesteuerte) Einfluß von Molekülstößen hinzu. Im Anfangszustand ist das Ensemble von angeregten Molekülen im Überschallstrahl isoenergetisch, während die Molekülstöße in der stationären Gasphase bereits beim Anregungsprozeß durch den IR-Laser zeitabhängige intra- und intermolekulare Energieverteilungen erzeugen. Zur Beschreibung der stoßkontrollierten Energieverteilungen hat sich hier die Näherung mit quasi-stationären Gleichgewichten innerhalb einzelner Molekülfreiheitsgrade bewährt und der aktuelle Anregungszustand des Gases wird mit der Schwingungstemperatur Θ_v und der für die Rotation und Translation gemeinsamen Temperatur Θ_{rt} angegeben. Aus den Experimenten in der Gasphase erhält man demnach die Temperaturabhängigkeit der beobachteten physikalischen oder chemischen Prozesse, im Überschallstrahl dagegen ihre Abhängigkeit von der Anregungsenergie oder gar vom Anregungszustand.

Im Molekülstrahlexperiment pumpt der Anregungslaser unter günstigen Voraussetzungen nur einen rovibronischen $S_1 + S_0$ -Übergang. Im Sinne der einfachen Modellvorstellung von Kap. II zur Selektivität chemischer Reaktionen (Abb. 3) befinden sich dann alle angeregten Moleküle auf derselben Energiehyperfläche und zeigen zunächst dieselbe, optisch gepumpte interne Energieverteilung. Wechselwirkungen mit anderen Molekülzuständen auf dieser Energiefläche sind

unter stoßfreien Molekülstrahlbedingungen intramolekularer Natur. Sie spiegeln sich im Emissionszerfall wider und sind für eine Vielzahl von Rotationsschwingungszuständen erfaßt worden. Diesen Molekülstrahlexperimenten waren in unserer Arbeitsgruppe ausführliche Versuche zur S_1 -Zerfallskinetik von Propinal in der stationären Gasphase vorausgegangen und daraus stoßfreie S_1 -Zerfallskonstanten mit Stern-Volmer-Geraden extrapoliert worden [97]. Bei der S_1+S_0 -Laseranregung wurde jeweils ein annähernd isoenergetisches Ensemble angeregter Moleküle erzeugt.

Tab. 1: Geschwindigkeitskonstanten k_m für den Zerfall verschiedener Schwingungszustände von S_1 - $HC\equiv C-CHO$ und S_1 - $HC\equiv C-CDO$ unter stoßfreien Bedingungen. Die Werte für 300 K sind Extrapolationen von Messungen zwischen 0.1 und 10 mTorr [97]. Für die Molekülstrahlexperimente sind ungewichtete Mittelwerte der erfaßten Rotationszustände angegeben [87].

Zustand	$k_m(HC\equiv C-CHO)$ in $10^6 s^{-1}$				$k_m(HC\equiv C-CDO)$ in $10^5 s^{-1}$		
	0^0	9^1	10^2	5^1	0^0	6^1	4^1
$k(300)$	0.815	0.856	2.37	1.02	0.91	1.30	1.33
$k(\text{Strahl})$	0.810	0.856	2.49	1.15	1.19	1.60	2.24
$\frac{k(300)}{k(\text{Strahl})}$	1.01	1.00	0.95	0.89	0.76	0.81	0.59

Den extrapolierten, stoßfreien Fluoreszenzzerfallskonstanten mehrerer S_1 -Schwingungszustände von $HC\equiv C-CHO$ und $HC\equiv C-CDO$ aus den Gasphasenexperimenten sind in Tab.1 ungewichtete Mittelwerte aus den Zerfallskonstanten der erfaßten 15(Propinal) bzw. 16(Propinal- d_1) Rotationszustände zu jedem Schwingungsniveau aus den Molekülstrahlversuchen [87] gegenübergestellt. Der Quotient $k(300)/k(\text{Strahl})$ für $HC\equiv C-CHO$ zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung ($\leq 10\%$ Abweichung)

und rechtfertigt die Extrapolation der Gasphasenwerte zum Druck $p=0$. Die geringen Abweichungen sprechen vor allem für die Güte der Gasphasenwerte, denn für ihre Bestimmung kommt zu der Extrapolation von Meßpunkten endlicher Genauigkeit auf der Stern-Volmer-Geraden erschwerend die Überlagerung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz in jeder Emissionszerfallskurve hinzu. $S_1\text{-HC}\equiv\text{C-CD0}$ zerfällt eine Größenordnung langsamer als $S_1\text{-HC}\equiv\text{C-CHO}$ bei etwa gleichen Geschwindigkeitskonstanten für die Fluoreszenzlöschung und für den Phosphoreszenzzerfall. Dadurch ist die Auftrennung seiner Emission in Fluoreszenz- und Phosphoreszenzkomponenten erschwert und die Extrapolation der stoßfreien Zerfallskonstanten erheblich ungenauer als bei $\text{HC}\equiv\text{C-CHO}$. Unter diesem Gesichtspunkt ist auch für $\text{HC}\equiv\text{C-CD0}$ die Übereinstimmung von $k(300)$ und $k(\text{Strahl})$ noch zufriedenstellend. Zusätzlich gilt für beide Moleküle, daß bei der Mittelung über die Rotationszustände eines S_1 -Schwingungsniveaus im Molekülstrahl nur niederenergetische, bei 300 K aber hauptsächlich höherenergetische Rotationszustände zum Tragen kommen. Bei großer Rotationsabhängigkeit der Zerfälle führen diese Unterschiede in der Molekülanregung ebenso wie mögliche Bandenüberlagerungen bei 300 K zu Differenzen, die unabhängig von der erreichten Meßgenauigkeit sind.

Aus Untersuchungen in der stationären Gasphase waren vor den Molekülstrahlversuchen folgende wesentlichen Aussagen abgeleitet worden: Die stoßfreie Desaktivierung von $\text{HC}\equiv\text{C-CD0}$ im S_1 -Zustand erfolgt dominant durch Fluoreszenz, die von $\text{HC}\equiv\text{C-CHO}$ dominant durch interne Konversion mit besonderer Unterstützung durch die ν_{10} -Schwingung als Promotor-Mode. Der $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang spielt bis zu 3000 cm^{-1} S_1 -Überschußenergie für die Zerfallsgeschwindigkeit beider Moleküle keine wesentliche Rolle [97]. Für die Auftrennung der Fluoreszenzzerfälle in ihre Komponenten von strahlenden und strahlungslosen Prozessen wurden aus der integrierten S_1+S_0 -Absorption die Werte $k_f(\text{HCCCHO})=k_f(\text{HCCD0})=0.86 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ bestimmt und aus den Emissionsquantenausbeuten konnte die Gleichheit der k_f -Werte für die energetisch benachbarten 10^2 - und 5^1 -Schwingungszustände von $S_1\text{-HC}\equiv\text{C-CHO}$ gezeigt

werden [87,97]. Wechselwirkungen zwischen einzelnen Rotationszuständen im S_1 -Schwingungsgrundzustand und nahezu isoenergetischen T_1 -Zuständen waren anhand von Zeeman-Effekten im starken Magnetfeld beobachtet worden [102].

Die im Überschallstrahl gegenüber der stationären Gasphase erzielten Fortschritte beruhen hauptsächlich auf der hohen Anregungsselektivität und der Stoßfreiheit, welche die in der Gasphase neben der Fluoreszenz vorhandene Phosphoreszenz unterbindet. Dadurch konnten wir phosphoreszenzfreie Emissionsspektren sogar von schwingungsangeregten S_1 -Zuständen von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ aufzeichnen, selbst bei Anregung in vibronische Banden mit kleinem Extinktionskoeffizienten ($\epsilon \approx 1 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ihre Analyse enthüllte unter anderem unterschiedlich große schwingungsinduzierte Anteile an der Fluoreszenz von einzelnen S_1 -Schwingungszuständen [91]. Dank der erzielten, hohen Meßempfindlichkeit konnten wir die kinetischen Untersuchungen auf zuvor nicht erfaßte S_1 -Schwingungszustände von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CDO}$ ausdehnen und die Schmalbandigkeit des Anregungslasers nutzen, um die Zerfallskinetik individueller Rotationszustände zu bestimmen. Die in den Gasphasenexperimenten enthaltenen Unsicherheiten bezüglich der angeregten Rotationszustände im betrachteten Schwingungsniveau entfallen im Molekülstrahl. Zu jedem erfaßten S_1 -Schwingungsniveau gehört ein Satz von Zerfallskonstanten, der die teilweise beachtliche Rotationsabhängigkeit der S_1 -Desaktivierung enthält. Diese wird in S_1 - $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ von der Zerfallsbeschleunigung durch die ausgeprägte Modenabhängigkeit bei Anregung in die ν_{10} -Schwingung übertroffen (Abb.21). In der Gasphase bereits für den 10^2 -Zustand gezeigt, wird die Rolle von ν_{10} als Promotor-Mode hier mit den Zerfallskonstanten der 10^1 -, $9^1 10^1$ - und 10^2 -Schwingungszustände kräftig untermauert. Die Erfassung von S_1 - T_1 -Wechselwirkungen in der stationären Gasphase beruhte auf Linienverschiebungen oder Verbreiterungen, die gegen die Dopplerbreite und teilweise Überlagerungen der rovibronischen Übergänge im Spektrum konkurrieren mußten [102]. Im Unterschied dazu ist die Information aus den Fourieranalysen von oszillierenden Emissions-

zerfallen von Natur aus dopplerfrei. Innerhalb der Kohärenzbreite des Anregungslasers (~ 0.2 GHz) können wir mit einer spektralen Auflösung von ~ 100 kHz sehr feine intramolekulare S_1 - T_1 -Wechselwirkungen beobachten und erhalten den energetischen Abstand und die Kopplungsstärke zwischen S_1 - und T_1 -Zuständen.

Mit diesen Ergebnissen über den ersten photophysikalischen Schritt nach Anregung von Propinal in niederenergetische S_1 -Zustände steht fest, daß $HC\equiv C-CHO$ bei Anregung in die O_0 -Bande (fast) keine photochemische Reaktion zeigen kann, weil seine strahlende Desaktivierung dominiert. Die enge Verknüpfung des photophysikalischen und des photochemischen Reaktionsverhaltens eines angeregten Moleküls wird für c-Pentanon und Propinal anhand vereinfachter Potentialkurven-Schemata (Abb.22 und 23) weiter verdeutlicht. Die S_0 -Potentialkurve von c-Pentanon stützt sich auf die Standardbildungsenthalpien von c-Pentanon [23], 4-Pentenal [22], c-Butan [24], C_2H_4 [24], CO [24], vom Tetramethylenbiradikal [22,103] und vom offenkettigen Acylbiradikal [22] sowie die Ringspannung von c-Pentanon [24], die Barriere für die H-Wanderung im Acylbiradikal [104] und die Aktivierungsenergie für die c-Butanspaltung [103] und die Gasphasenpyrolyse von c-Pentanon [25,26]. Die Energie vom S_1 -Zustand kommt aus dem UV-Spektrum [105]. Die Lage des T_1 -Zustands ist ungefähr bekannt [106] und aus der nur bei tiefer Temperatur vorhandenen Phosphoreszenz [107] können wir auf eine flache Potentialbarriere zwischen T_1 -Pentanon und dem offenkettigen Triplett-Acylbiradikal schließen. Die Energien der offenkettigen Singulett- und Triplett-Biradikale mit ihrem großen Abstand zwischen den ungepaarten Elektronen sind vergleichbar. Die S_0 -, S_1 - und T_1 -Potentialflächen von Propinal wurden in den theoretischen Arbeiten besprochen [33,34]. Die Länge der senkrechten Pfeile gibt maßstabsgerecht die Anregungsenergie der Photonen wieder.

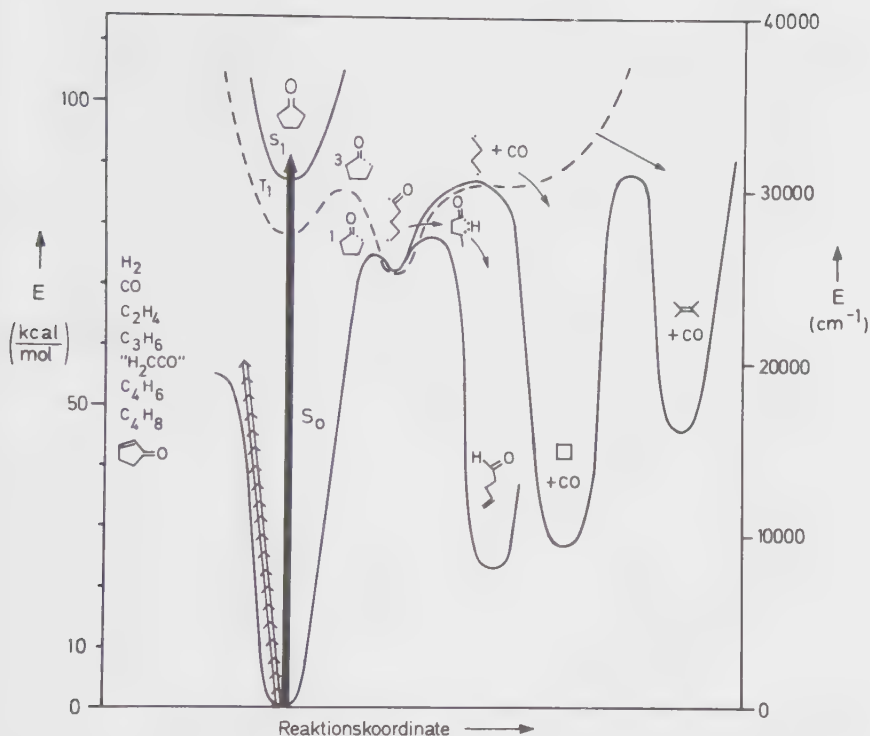


Abb. 22: Vereinfachte S_0 -, S_1 - und T_1 -Potentialkurven für c-Pentanon und seine UV-photochemischen Zwischen- und Endprodukte (vgl. Text)

Aus Abb.22 ist ersichtlich, daß die Zersetzung von c-Pentanon im S_0 -Zustand die Energie von ~ 20 IR-Photonen erfordert. Die gefundenen Produkte, mit H_2CCO als postuliertem instabilem Zwischenprodukt, sind ohne Angabe der Reaktionswege aufgelistet. Für die Übersichtlichkeit der Darstellung sind vorhandene Strukturen im S_0 -Potentialtopf von c-Pentanon (z.B. Enolisierung [108]) ausgespart und die Existenz von über 80 Isomeren zu c-Pentanon läßt insgesamt auf vielfältige Verzweigungen auf der S_0 -Potentialfläche schließen. Die relativ gut darstellbaren photochemischen Reaktionswege nach Anregung in S_1 -Zustände niedriger Überschußenergie beginnen mit praktisch vollständigem $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang und nachfolgendem α -CC-Bindungsbruch zum Acylbiradikal. Von

diesem führt, neben der Rekombination zu c-Pentanon, der energetisch niedrigste Reaktionsweg zu 4-Pentalal und bei stärkerer Anregung des Biradikals erfolgt Decarbonylierung. Im Unterschied zum α -CC-Bindungsbruch führt die CO-Abspaltung in ein Dissoziationskontinuum. Das zurückbleibende Tetramethylenbiradikal erfährt je nach Energieinhalt Stabilisierung zu c-Butan oder weitere Fragmentierung zu C_2H_4 .

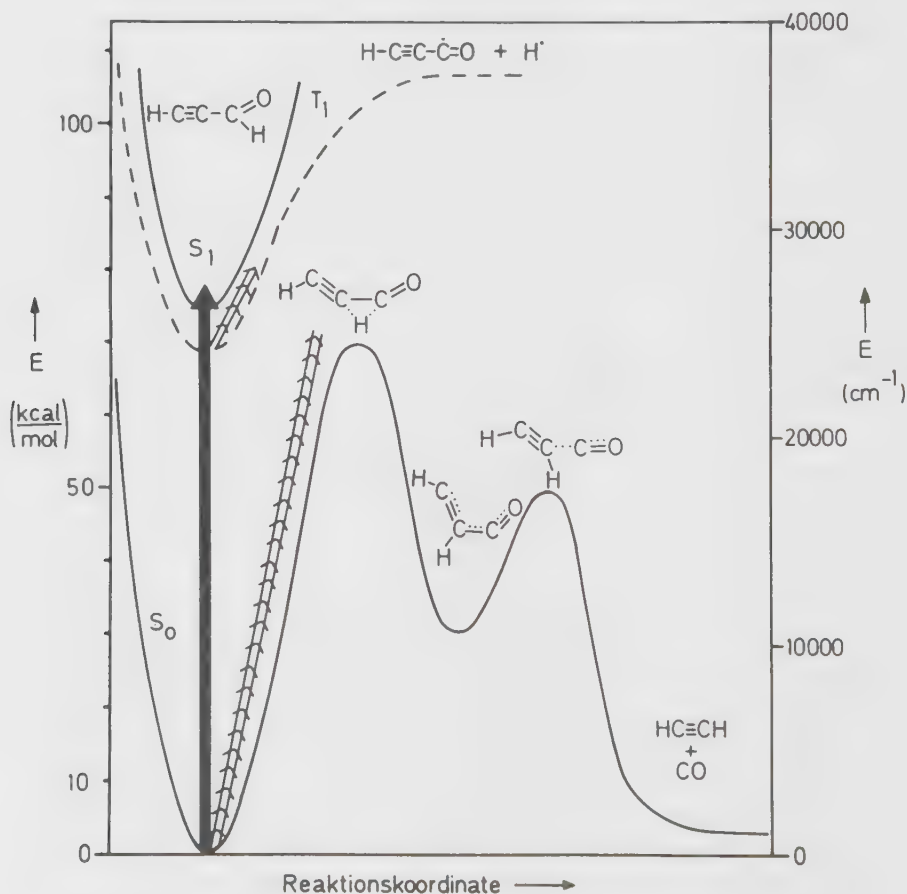


Abb. 23: Berechneter Potentialkurvenverlauf [33,34] für die chemischen Reaktionen niedrigster Energiebarriere von $HC\equiv C-CHO$ im S_0 - und im T_1 -Zustand

Die zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Propinal seit 1980 [34] ergeben bis zu Anregungsenergien von 28000 cm^{-1} ein umfassendes Bild von seinem physikalischen und chemischen Reaktionsverhalten, von den Unsicherheiten nach Anregung unter Stoßbedingungen (Kap. III und IV) einmal abgesehen. Danach können die mit Wasserstoff und/oder Deuterium aufgebauten Moleküle in zwei Gruppen, $\text{HC}\equiv\text{C-CHO} + \text{DC}\equiv\text{C-CHO}$ und $\text{HC}\equiv\text{C-CDO} + \text{DC}\equiv\text{C-CDO}$, eingeteilt werden, je nach Besetzung der Aldehydgruppe mit H oder D. Die Deformationsschwingung ν_{10} des Aldehyd-H(D)-Atoms nimmt bei den strahlungslosen Prozessen eine dominante Stellung ein, die beim $T_1 \leadsto S_0$ -Übergang bis zu 4000 cm^{-1} mittlerer T_1 -Überschußenergie zur Relation $k_{\text{ISC}}(\text{H}):k_{\text{ISC}}(\text{D}) \approx 2$ für $\text{HC}\equiv\text{C-CHO}$ und $\text{HC}\equiv\text{C-CDO}$ und bei $S_1 \leadsto S_0$ sogar zu $k_{\text{IC}}(\text{H}):k_{\text{IC}}(\text{D}) > 20$ für den S_1 -Schwingungsgrundzustand führt. Die resultierende photochemische Stabilität von $\text{HC}\equiv\text{C-CDO}$ gegenüber $\text{HC}\equiv\text{C-CHO}$ wird durch den Vergleich der IR-Fluoreszenz von naszierendem CO nach $S_1 + S_0$ -Anregung in die 0_0^0 -Bande eindrucksvoll demonstriert [35]. Für $\text{HC}\equiv\text{C-CHO}$ steht nach erfolgtem $S_1 \leadsto S_0$ -Übergang oder auch vom thermischen S_0 -Zustand aus nach Aufnahme der Energie von ≥ 25 IR-Photonen die Reaktion zu C_2H_2 und CO offen. Der Potentialkurvenverlauf niedrigster Energie für diese Reaktion entlang der Reaktionskoordinate weist ein Minimum auf zwischen dem hochenergetischen Übergangszustand mit partieller Aldehyd-H-Umlagerung und dem niederenergetischen Übergangszustand vor der CO-Abspaltung (Abb.23). Diese Zweiteilung der Decarbonylierung führt gegenüber Formaldehyd [109] zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie um $\sim 15\text{ kcal/mol}$ und ist vielatomigen Molekülen mit großem internen Bewegungsspielraum vorbehalten. Die in der Molekülebene verlaufende Aldehyd-H-Wanderung ist mit einem kräftigen Anstieg der potentiellen Energie verbunden, der aber durch die gleichzeitige Verkürzung der C-C-Bindung (Verstärkung des partiellen Doppelbindungscharakters) gedämpft wird (1. Übergangszustand). Die weitere Verschiebung von H zum C-Atom der Azetylengruppe ist von einer stabilisierenden Konjugation im $\text{C}\equiv\text{C}=\text{C}=\text{O}-\pi$ -System begleitet (Zwischenminimum). Zur Abtrennung der CO-Gruppe bedarf es anschließend nur eines relativ kleinen

Energiebetrags (2. Übergangszustand), so daß für die Gesamtreaktion der Propinaldecarbonylierung der 1. Übergangszustand entscheidend ist, wie auch die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie belegt.

Zwischen der UV-Anregung und dem ersten photochemischen Elementarschritt erfolgt bei Propinal der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang, bei c-Pentanon dagegen der $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang. In Propinal laufen die beiden chemischen Elementarschritte, Aldehyd-H-Wanderung und CO-Abspaltung, beide auf der S_0 -Potentialfläche unmittelbar hintereinander ab. Der α -CC-Bindungsbruch in c-Pentanon findet auf der T_1 -Potentialfläche statt, die Rekombination zu c-Pentanon oder die H-Wanderung zu 4-Pentalal sowie die Sekundärreaktionen des Tetramethylenbiradikals (Ringschluß oder CC-Spaltung) erfolgen dagegen im elektronischen Grundzustand. Experimentelle Hinweise auf eine metastabile Zwischenstufe bei der UV-photochemischen Reaktion von c-Pentanon liefert unter anderem die Veränderung der Produktverteilung, die mit einer CO_2 -Laseranregung 2 μs nach der UV-Aktivierung erzeugt werden konnte [14].

Intramolekulare Selektivität wird durch vibratorische oder elektronische Anregung von c-Pentanon bezüglich der Potentialfläche für seinen ersten chemischen Elementarschritt erzielt und zeigt sich in energetisch verschiedenen Reaktionswegen sowie, außer bei C_2H_4 und CO, in unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Für die IR-laserinduzierte Reaktion wird statistisches Verhalten erwartet, während die Schritte zwischen selektiver Anregung in S_1 -Zustände und Produktbildung im einzelnen noch nicht untersucht sind [111,112]. Die chemische Reaktion von Propinal bei Anregung in niederenergetische S_1 -Zustände ($\leq 3000 \text{ cm}^{-1}$) findet erst nach strahlungslosem Übergang in den elektronischen Grundzustand statt und führt zu denselben gasförmigen Produkten wie die IR-Multiphotonanregung. Der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang ist vom chemischen Reaktionsschritt getrennt, weil die Akzeptor-Moden für die Aufnahme der elektronischen Energie (CO-Streckschwingung und asymmetrische Deformationen) nicht zum chemischen Reaktionsablauf in der Molekülebene beitragen [34]. Eine Schwingungs-

modenabhängigkeit sollte entsprechend der Effektivität der strahlungslosen S_1 -Desaktivierung in den Produktquantenausbeuten auftreten und möglicherweise bildet der modenabhängige $S_1 \leadsto S_0$ -Übergang den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Elementarschrittfolge zwischen Molekülanregung und Produktbildung [34]. Dieselbe Überlegung gilt auch für die S_1 -Rotationszustände und für T_1 -Zustände oberhalb der Reaktionsschwelle (Kap.IV). Die Schwingungsmodenabhängigkeit für den $T_1 \leadsto S_0$ -Übergang wurde, im Unterschied zur experimentell direkt gezeigten Selektivität des $S_1 \leadsto S_0$ -Überganges, aus seiner Schwingungstemperaturabhängigkeit und dem Deuteriumeffekt abgeleitet [79,81]. Aber auch die Modenabhängigkeit des $S_1 \leadsto S_0$ -Überganges war bereits vor den direkten, experimentellen Beweisen [87,97] aufgrund des Deuteriumeffektes gefunden worden [113]. Die besondere Rolle der asymmetrischen Aldehyd-H(D)-Deformation für den strahlungslosen Zerfall elektronisch angeregter Zustände ist kein Sonderfall von Propinal sondern tritt bei vielen Aldehyden auf [114], wie Vergleiche mit Acetaldehyd [115], Glyoxal [116] oder Benzaldehyd [83] zeigen.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Photophysikalische und photochemische Untersuchungen mit gepulsten UV- und CO_2 -Lasern in der stationären Gasphase gewährten Einblicke in den Mechanismus der IR-Multiphotonabsorption von SF_6 , die IR-Photochemie von c-Pentanon und Propinal sowie die Abhängigkeit der Propinalphosphoreszenz von der Schwingungsanregung. In einer gepulsten Überschall-expansion gelang mit einem schmalbandigen Farbstofflaser die Besetzung individueller Rotationszustände von S_1 -Propinal und die Beobachtung ihrer Emission unter stoßfreien Bedingungen.

Die Abhängigkeit der IR-Multiphotonabsorption von SF_6 von der CO_2 -Laseranregungswellenlänge und vom Laserenergiefluß über zwei Größenordnungen konnten mit einem einfachen Absorptionsmodell reproduziert werden und Experimente mit zwei CO_2 -Lasern zeigten, daß das Quasikontinuum der SF_6 -Schwingungszustände spektral strukturiert ist. Der chemische Zerfall von c-Pentanon nach CO_2 -Laseranregung erfolgt über 5 Reaktionskanäle mit druckabhängiger Produktverteilung und unterscheidet sich vom UV-photochemischen Zerfall in den Produkten oder im energetischen Reaktionsweg. Propinal liefert nach IR-, UV- und kombinierter UV+IR-Anregung die selben gasförmigen Produkte C_2H_2 und CO, bei der IR-Laseranregung im Verhältnis 1:1. Vergleichende CO_2 -Laserpyrolyse mit Vinylbromid als Standard ergab hierfür die Arrheniusparameter $E=68 \text{ kcal/mol}$ und $\log A(\text{s}^{-1})=14.6$.

Die komplexen Emissionszerfälle nach CO_2 -Laseranregung von T_1 -Propinal konnten auf die Abhängigkeit der Zerfallskonstanten von der Schwingungsanregung zurückgeführt werden. Bei $\text{T}_1\text{-HC}\equiv\text{C-CHO}$ und $\text{T}_1\text{-HC}\equiv\text{C-CDO}$ erfolgt der strahlungslose Zerfall dominant über den unimolekularen $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -Übergang,

dessen Geschwindigkeitskonstante k_{ISC} exponentiell mit der Schwingungsenergie ansteigt ($d \log k_{ISC} (s^{-1}) / dE_{vib} = 6 \cdot 10^{-4} / cm^{-1}$) bei etwa konstantem Verhältnis $k_{ISC}(HCCCHO) : k_{ISC}(HCCDO) = 2$. Der strahlende Zerfall ist für beide Moleküle gleich schnell und abhängig von der Schwingungsanregung. Auch nach CO_2 -Laseranregung ist Fluoreszenz im Emissionsspektrum von T_1 - $HC \equiv C-CHO$ höchstens von untergeordneter Bedeutung. Die T_1 -Zerfälle werden durch die Anregung von asymmetrischen T_1 -Molekülschwingungen beschleunigt, der strahlungslose Zerfall hauptsächlich durch die $CH(D)$ -Deformation ν_{10} .

Die S_1-S_0 -Laseranregungsspektren bis 1300 cm^{-1} S_1 -Überschußenergie von $HC \equiv C-CHO$ und $HC \equiv C-CDO$ in einer Überschallexpansion zeigten bisher unbekannte S_1 -Schwingungszustände und aus aufgelösten Rotationsstrukturen konnten Rotationskonstanten für schwingungsangeregte S_1 -Zustände ermittelt werden. Phosphoreszenzfreie $HC \equiv C-CHO$ -Emissionsspektren vom S_1 -Schwingungsgrundzustand und von angeregten Schwingungszuständen machten schwingungsinduzierte Beiträge zur Fluoreszenz direkt erkennbar. Von ~ 200 Rotationszuständen in 14 Schwingungsniveaus von S_1 - $HC \equiv C-CHO$ und ~ 100 Rotationszuständen in 9 Schwingungsniveaus von S_1 - $HC \equiv C-CDO$ wurde unter stoßfreien Bedingungen die Zerfallskinetik bestimmt. Die teilweise ausgeprägte Rotationsabhängigkeit der Zerfallskonstanten ($\approx$ Faktor 2) zeigte keine einfache Systematik bezüglich Rotationsquantenzahlen oder Rotationsenergie. Bei mehreren Rotationszuständen wurden Oszillationen in den Zerfallskurven (quantum beats) gefunden, die auf S_1-T_1 -Wechselwirkung beruhen. Energetische Abstände zwischen den wechselwirkenden S_1 - und T_1 -Zuständen (10^{-5} - 10^{-3} cm^{-1}) und untere Grenzwerte für die S_1-T_1 -Kopplungsmatrixelemente (0.1-10 MHz) wurden aus den Fourieranalysen dieser Zerfallskurven bestimmt. Der S_1 -Zerfall von $HC \equiv C-CDO$ (10^5 - $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) erfolgt hauptsächlich über Fluoreszenz ($k_f = 0.86 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$), der von $HC \equiv C-CHO$ (10^6 - $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) dominant über den $S_1 \rightarrow S_0$ -Kanal. Bei diesem strahlungslosen Prozeß wirkt die ν_{10} -Schwingung als Promotor-Mode und ihre Anregung führt etwa zu einer Verdopplung der

Zerfallskonstanten gegenüber den anderen Schwingungszuständen. Diese für viele Aldehyde charakteristische Modenabhängigkeit von der Aldehyd-H(D)-Deformationsschwingung prägt das UV-photochemische Reaktionsverhalten von Propinal unter stoßfreien Bedingungen.

VIII. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.P. Simons, J.Phys.Chem. 88(1984)1287
- [2] N.J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park 1978
- [3] P.J. Robinson und K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley, New York 1972
- [4] P. Avouris, W.M. Gelbart und M.A. El-Sayed, Chem.Rev. 77(1977)793
- [5] N.R. Isenor und M.C. Richardson, Appl.Phys.Letters 18(1971)224 und Opt.Comm. 3(1971)360 sowie N.R. Isenor, V. Merchant, R.S. Hallsworth und M.C. Richardson, Can.J.Phys. 51(1973)1281
- [6] R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov und G.N. Makarov, ZhETF Pis.Red. 21(1975)375 bzw. JETP Letters 21(1975)171
- [7] J.L. Lyman, R.J. Jensen, J.P. Rink, C.P. Robinson und S.D. Rockwood, Appl.Phys.Letters 27(1975)87
- [8] Der Energiebedarf für die Reaktion $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiF}_3 + \text{F}$ beträgt 137 kcal/mol (vgl. Zitat[37]).
- [9] H.R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck und K.L. Kompa, Chem.Phys.Letters 29(1974)627 und 33(1975)261
- [10] T.P. Cotter, W. Fuß, K.L. Kompa und H. Stafast, Opt.Comm. 18(1976)220
- [11] H. Stafast, W.E. Schmid und K.L. Kompa, Opt.Comm. 21(1977)121
- [12] H. Stafast, J. Opitz, U. Brühlmann und J.R. Huber, J.Mol.Struct. 60(1980)197
- [13] H. Stafast, J. Opitz und J.R. Huber, Chem.Phys. 56(1981)63
- [14] F. Mandel, Doktorarbeit, Universität Zürich 1983
- [15] H. Stafast, J. Opitz und J.R. Huber in "Laser-Induced Processes in Molecules", Herausg. K.L. Kompa und S.D. Smith, Springer Series in Chemical Physics,

Band 6, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1979, S.280

- [16] H. Stafast, R. Pfister und J.R. Huber, J.Phys.Chem. 89(1985)5074
- [17] N. Bloembergen, Opt.Comm. 15(1975)416
- [18] W. Fuß, J. Hartmann und W.E. Schmid, Appl.Phys. 15(1978)297; W. Fuß und J. Hartmann, J.Chem.Phys. 70(1979)5468 sowie W. Fuß, Chem.Phys.Letters 71(1980)77
- [19] H. Speck, Diplomarbeit, Universität Konstanz 1978
- [20] vgl. auch R.V. Ambartsumian, L.M. Dorozhkin, G.N. Makarov, A.A. Puzetzy und B.A. Chayanov, Appl.Phys. 22(1980)409 sowie P. John, M.R. Humphries, R.G. Harrison und P.G. Harper, J.Chem.Phys. 79(1983)1353
- [21] J. Opitz, Doktorarbeit, Universität Zürich 1982
- [22] Abschätzung mit Daten aus Tab. A.1-A.12 und Tab. 2.14 in Zitat[24]
- [23] G. Wolf, Helv.Chim.Acta 55(1972)1446
- [24] S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2.Auflage, John Wiley&Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1976
- [25] E.R. Johnson und W.D. Walters, J.Amer.Chem.Soc. 76(1954)6266
- [26] F.M. Delles, L.T. Dodd, L.F. Lowden, F.J. Romano und L.G. Daignault, J.Amer.Chem.Soc. 91(1969)7645
- [27] W.R. Dolbier Jr. und H.M. Frey, J.Chem.Soc.Perkin Trans.II (1974)1674
- [28] D.G. Retzlöff, B.M. Coull und J. Coull, J.Phys.Chem. 74(1970)2455
- [29] C.A. Wellington, J.Chem.Soc.A (1969)2584
- [30] W. Braun, J.R. McNesby und M.D. Scheer, J.Phys.Chem. 88(1984)1846 sowie M.D. Scheer, J.R. McNesby und W. Braun, J.Phys.Chem. 88(1984)1850
- [31] D.C. Tardy und B.S. Rabinovitch, Chem.Rev. 77(1977)369
- [32] P. Klaboe und G. Kremer, Spectrochim.Acta 33A(1977)947
- [33] P. Russegger und H. Lischka, Chem.Phys. 86(1984)31
- [34] P. Russegger und J.R. Huber, Chem.Phys. 89(1984)33
- [35] U. Brühlmann, P. Russegger, H. Stafast und J.R. Huber, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 89(1985)261

- [36] D.F. McMillen, K.E. Lewis, G.P. Smith und D.M. Golden, J.Phys.Chem. 86(1982)709
- [37] H.-L. Dai, E. Specht, M.R. Berman und C.B. Moore, J.Chem.Phys. 77(1982)4494
- [38] Die Arrheniusparameter von Vinylbromid $E=65.2$ kcal/mol und $\log A(s^{-1})=13.9$ wurden mit der im Text beschriebenen CO_2 -laserchemischen Vergleichsmethode bestimmt. Als Vergleichsreaktion diente die H_2 -Abspaltung aus c-Penten mit bekannten, in einem hohen Temperaturbereich bestimmten Arrheniusparametern (K.D. King, Int.J.Chem.Kinet. 10(1978)117).
- [39] P. Cadman und W.J. Engelbrecht, Chem.Comm. (1970)453
- [40] In Zitat[39] wurde 1,1,1-Trifluorethan als Referenz benutzt, dessen Arrheniusparameter später neu bestimmt wurden [41,42,43].
- [41] P. Cadman, M. Day und A.F. Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc.A (1971)1356
- [42] W. Tsang, Int.J.Chem.Kinet. 5(1973)643
- [43] A.S. Rodgers und W.G.F. Ford, Int.J.Chem.Kinet. 5(1973)965
- [44] Hier wurde eine weitere Versuchsreihe mit $p=30$ Torr Totaldruck einbezogen.
- [45] H. Eyring, S.H. Lin und S.M. Lin, "Basic Chemical Kinetics", John Wiley&Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1980
- [46] Abschätzung mit Daten aus Tab. A.8-A.11 in Zitat[24]
- [47] V.S. Letokhov und C.B. Moore, Sov.J.Quant.Electron. 6(1976)259
- [48] O.P. Judd, J.Chem.Phys. 71(1979)4515
- [49] P.A. Schulz, Aa.S. Sudbø, D.J. Krajnovich, H.S. Kwok, Y.R. Shen und Y.T. Lee, Ann.Rev.Phys.Chem. 30(1979)379
- [50] V.S. Letokhov und C.B. Moore, in "Chemical and Biochemical Applications of Lasers", Band III, Herausg. C.B. Moore, Academic Press, New York-San Francisco-London 1977, S.1 sowie R.V. Ambartsumian und V.S. Letokhov, ibid., S.167

- [51] S. Kimmel und S. Speiser, Chem.Rev. 77(1977)437
- [52] J.L. Lyman, S.D. Rockwood und S.M. Freund, J.Chem. Phys. 67(1977)4545
- [53] N. Bloembergen und E. Yablonovitch, Physics Today 31(1978)23
- [54] C.D. Cantrell, S.M. Freund und J.L. Lyman, in "Laser Handbook", Band 3b, Herausg. M.L. Stitch, North-Holland, Amsterdam 1979
- [55] J.L. Lyman, G.P. Quigley und O.P. Judd, in "Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules", Herausg. C.D. Cantrell, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1980
- [56] M.F. Goodman, J. Stone und E. Thiele, in "Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules", Herausg. C.D. Cantrell, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1980
- [57] W. Fuß und K.L. Kompa, Progr.Quant.Electr. 7(1981)117
- [58] M. Quack, Chimia 35(1981)463
- [59] a) C.D. Cantrell, A.A. Makarov und W.H. Louisell, in "Photoselective Chemistry", Teil 1, Herausg. J. Jortner, R.D. Levine und S.A. Rice, Adv.Chem.Phys. 47(1981)583
b) P.L. Houston ibid. S.625 c) R.B. Hall, A. Kaldor, D.M. Cox, J.A. Horsley, P. Rabinowitz, G.M. Kramer, R.G. Bray und E.T. Maas, ibid. S.639 d) A.M. Ronn, ibid. S.661 e) H. Reissler und C. Wittig, ibid. S.679 sowie f) Y. Haas, ibid. S.713
- [60] R.L. Woodin und A. Kaldor, in "Photoselective Chemistry", Teil 2, Herausg. J. Jortner, R.D. Levine und S.A. Rice, Adv.Chem.Phys. 47(1981)3
- [61] D.M. Golden, M.J. Rossi, A.C. Baldwin und J.R. Barker, Acc.Chem.Res. 14(1981)56
- [62] M.N.R. Ashfold und G. Hancock, in "Specialist Periodical Report, Gas Kinetics and Energy Transfer", Band 4, Herausg. R. Donovan und P.G. Ashmore, The Chemical Society, London 1981, S.73

- [63] D.S. King, in "Dynamics of the Excited State",
Herausg. K.P. Lawley, Adv.Chem.Phys. 50(1982) 105
sowie M. Quack, *ibid.* S.395
- [64] V.S. Letokhov, in "Nonlinear Laser Chemistry -
Multiple Photon Excitation", Springer Series in
Chemical Physics, Band 22, Springer Verlag, Berlin-
Heidelberg-New York 1983, S.181
- [65] N. Bloembergen, I. Burak und T.B. Simpson, J.Mol.
Struct. 113(1984)69
- [66] a) M.J. Coggiola, P.A. Schulz, Y.T. Lee und Y.R.
Shen, Phys.Rev.Letters 38(1977)17 b) E.R. Grant,
P.A. Schulz, Aa.S. Sudbø, Y.R. Shen und Y.T. Lee,
Phys.Rev.Letters 40(1978)115 c) E.R. Grant, M.J.
Coggiola, Y.T. Lee, P.A. Schulz, Aa.S. Sudbø und
Y.R. Shen, Chem.Phys.Letters 52(1977)595 sowie
d) P.A. Schulz, Aa.S. Sudbø, E.R. Grant, Y.R. Shen
und Y.T. Lee, J.Chem.Phys. 72(1980)4985 und darin
zitierte Literatur
- [67] Aa.S. Sudbø, P.A. Schulz, E.R. Grant, Y.R. Shen und
Y.T. Lee, J.Chem.Phys. 70(1979)912
- [68] F. Huiskens, D. Krajnovich, Z. Zhang, Y.R. Shen und
Y.T. Lee, J.Chem.Phys. 78(1983)3806
- [69] D. Krajnovich, F. Huiskens, Z. Zhang, Y.R. Shen und
Y.T. Lee, J.Chem.Phys. 77(1982)5977
- [70] M. Fürsich und K.L. Kompa, J.Chem.Phys. 75(1981)763
- [71] W. Tsang, J.Chem.Phys. 41(1964)2487
- [72] J.L. Lyman, D. Feldmann, J. Laukemper und K.H. Welge,
J.Chem.Phys. 74(1981)6817 sowie W. Fuß, J.Phys.Chem.
86(1982)731
- [73] E. Weitz und G. Flynn, Ann.Rev.Phys.Chem. 25(1974)275;
J.L. Ahl, R.K. Bohn, K.H. Casleton, Y.V.C. Rao und
G.W. Flynn, J.Chem.Phys. 78(1983)3899 sowie G.M.
Stewart und J.D. McDonald, J.Chem.Phys. 78(1983)3907
- [74] M. Noll und J.P. Toennies, Chem.Phys.Letters 108
(1984)297 sowie E. Abramson, R.W. Field, D. Imre,
K.K. Innes und J.L. Kinsey, J.Chem.Phys.80(1984)
2298

- [75] D.J. Nesbitt und S.R. Leone, Chem.Phys.Letters 87(1982)123; K.V. Reddy, D.F. Heller und M.J. Berry, J.Chem.Phys. 76(1982)2814; D.W. Chandler, W.E. Farneth und R.N. Zare, J.Chem.Phys. 77(1982)4447; J.M. Jasinsky, J.K. Trisoli und C.B. Moore, J.Phys. Chem. 87(1983)2209,3826; J.Chem.Phys.79(1983)1312 sowie G. Scherer, K.K. Lehman und W. Klemperer, J.Chem.Phys. 78(1983)2817
- [76] W.D. Lawrance und A.E.W. Knight, J.Chem.Phys. 77(1982) 570; D.E. Reisner, P.H. Vaccaro, C. Kittrell, R.W. Field, J.L. Kinsey und H.-L. Dai, J.Chem.Phys. 77 (1982)573; P.H. Vaccaro, J.L. Kinsey, R.W. Field und H.-L. Dai, J.Chem.Phys. 78(1983)3659; W.D. Lawrance und A.E.W. Knight, J.Phys.Chem. 87(1983)389; D.E. Reisner, R.W. Field, J.L. Kinsey und H.-L. Dai, J.Chem.Phys. 80(1984)5968 sowie E. Abramson, R.W. Field, D. Imre, K.K. Innes und J.L. Kinsey, J.Chem. Phys. 80(1984)2298
- [77] M. Heymann, H. Hippler und J. Troe, J.Chem.Phys. 80(1984)1853 sowie J.R. Barker, J.Phys.Chem. 88 (1984)11
- [78] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York-Cincinnati-Toronto-London-Melbourne 1945
- [79] P. Russegger und J.R. Huber, Chem.Phys.Letters 92(1982)38
- [80] U. Brühlmann, unveröffentlichte Resultate
- [81] P. Russegger und J.R. Huber, Chem.Phys. 61(1981)205
- [82] H. Stafast, J. Opitz und J.R. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse
- [83] U. Brühlmann, M. Nonella, P. Russegger und J.R. Huber, Chem.Phys. 81(1983)439
- [84] H.U. Zürcher, U. Brühlmann und J.R. Huber, Chem. Phys. 73(1982)403
- [85] C. Cheng, P. Ho, C.B. Moore und M.B. Zughui, J.Phys. Chem. 88(1984)296
- [86] H. Stafast, H. Bitto und J.R. Huber, Chem.Phys. Letters 93(1982)303
- [87] H. Stafast, H. Bitto und J.R. Huber, J.Chem.Phys. 70(1982)2660

- [88] H. Stafast, H. Bitto und J.R. Huber, in "Laser Spectroscopy VI", Springer Series in Optical Sciences, Herausg. H.P. Weber und W. Lüthy, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1983, S.273
- [89] H. Bitto, H. Stafast, P. Russegger und J.R. Huber, Chem.Phys. 84(1984)249
- [90] H. Stafast und J.R. Huber, Chimia 38(1984)1
- [91] H. Bitto, Doktorarbeit, Universität Zürich 1984
- [92] J. Mühlbach, M. Dubs, H. Bitto und J.R. Huber, Chem.Phys.Letters 111(1984)261
- [93] vgl. z.B. "Picosecond Phenomena", Springer Series in Chemical Physics, Band 4, Herausg. C.V. Shank, E.P. Ippen und S.L. Shapiro, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978 sowie C.V. Shank und B.I. Greene, J.Phys.Chem. 87(1983)732
- [94] D.M. Lubman, C.T. Rettner und R.N. Zare, J.Phys. Chem. 86(1982)1129; K.L. Saenger und J.B. Fenn, J.Chem.Phys. 79(1983)6043 sowie die darin zitierte Literatur
- [95] Die benutzten Symbole entsprechen der Konvention nach J.C.D. Brand, J.H. Callomon, K.K. Innes, J. Jortner, S. Leach, D.H. Levy, A.J. Merer, I.M. Mills, C.B. Moore, C.S. Parmenter, D.A. Ramsey, K. Narahari Rao, E.W. Schlag, J.K.G. Watson und R.N. Zare, J.Phys. Chem. 87(1983)2636. Der Übergang $S_1(v'=0) \leftarrow S_0(v''=0)$ wird mit O_0^0 -Übergang bezeichnet an Stelle der Kurzschreibweise "0-0-Übergang". Analog zu den Übergängen werden die schwingungsangeregten Zustände mit 10^1 , 10^2 , 6^1 usw. bezeichnet.
- [96] J.K.G. Watson, Doktorarbeit, Universität Glasgow 1962 sowie J.C.D. Brand, W.H. Chan, D.S. Liu, J.H. Callomon und J.K.G. Watson, J.Mol.Spectrosc. 50(1974)304
- [97] U. Brühlmann und J.R. Huber, Chem.Phys. 68(1982)405
- [98] W. Henke, H.L. Selzle, T.R. Hays, S.H. Lin und E.W. Schlag, Chem.Phys.Letters 77(1981)448
- [99] Stoßinduzierte Veränderungen des Rotationszustandes sind besonders wahrscheinlich für kleine Änderungen der Rotationsquantenzahl(en), vgl. z.B. J.T. Yardley, "Introduction to Molecular Energy Transfer", Academic

Press, New York-London-Toronto-Sydney-San Francisco
1980

- [100] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York-Cincinnati-Toronto-London-Melbourne 1966
- [101] vgl. z.B. J. Jortner und S. Mukamel in "The World of Quantum Chemistry", Herausg. R. Daudel, Reidel, Dordrecht 1974, S.145 sowie A. Tramer und R. Volz in "Excited States", Band 4, Herausg. E.C. Lim, Academic Press, New York 1979, S.281
- [102] J.C.D. Brand, W.H. Chan und D.S. Liu, J.Mol. Spectrosc. 50(1974)310
- [103] W. von Eggers Doering, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 78(1981)5279
- [104] Auf ~ 6 kcal/mol abgeschätzt von R.G. Shortridge Jr., Doktorarbeit, Universität von Kalifornien, Irvine 1971, gestützt auf Daten von H.E. O'Neal und S.W. Benson, J.Phys.Chem. 72(1968)1866 sowie von H.M. Frey und J.R. Ellis, J.Chem.Soc.(1965) 4470
- [105] H.E. Howard-Lock und G.W. King, J.Mol.Spectrosc. 36(1970)53
- [106] W.D. Chandler und L. Goodman, J.Mol.Spectrosc. 35(1970)232
- [107] L.T. Molina und E.K.C. Lee, J.Phys.Chem 80(1976)244 sowie Nien-Chu C. Yang, D.M. Shold und C.V. Neywick, J.Chem.Soc.Chem.Comm.(1976) 727
- [108] J. Hine und K. Arata, Bull.Chem.Soc.Jpn. 49(1976) 3085, 3089 sowie J.-E. Dubois, M. El-Alaoui und J. Toullec, J.Amer.Chem.Soc. 103(1981)5393
- [109] C.B. Moore und J.C. Weisshaar, Ann.Rev.Phys.Chem. 34(1983)525
- [110] D. Kumar und J.R. Huber, Chem.Phys.Letters 38(1976) 537 sowie J.R. Huber und D. Kumar, Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 81(1977)216
- [111] A.V. Yurkovskaya, A.A. Obynochny und R.Z. Sagdeev, Chem.Phys.Letters 104(1984)284

- [112] vgl. hierzu folgende Arbeiten zum chemisch verwandten c-Heptanon: E. Hamer und J.R. Huber, Chem.Phys. Letters 55(1978)543; E. Hamer und J.R. Huber, Chem.Phys. 35(1978)387; U. Brühlmann und J.R. Huber, Helv.Chim.Acta 64(1981)2048; E.M. Stich, Doktorarbeit, Universität Zürich 1983 sowie E.M. Stich, W.F. Baumeister und J.R. Huber, Chem.Phys.Letters 108(1984)466
- [113] U. Brühlmann, P. Russegger und J.R. Huber, Chem. Phys.Letters 84(1981)479
- [114] E.K.C. Lee und R.S. Lewis, Adv.Photochem. 12(1980)1
- [115] W.F. Beck, M.D. Schuh, M.P. Thomas und T.J. Trout, J.Phys.Chem. 88(1984)3431 sowie M. Noble und E.K.C. Lee, J.Chem.Phys. 80(1984)134
- [116] R.A. Beyer, P.F. Zittel und W.C. Lineberger, J.Chem. Phys. 62(1975)4016 sowie C. Cossart-Magos, A. Frad und A. Tramer, Spectrochim.Acta 34A(1978)195

